BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES WISMUTS. ÜBER EINE NEUE TRENNUNG VON CHLOR UND JOD.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

SEKTION II

DER

KGL. BAYR. LUDWIG MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

OTTO HAUSER

AUS MESSKIRCH IN BADEN

DEN 28. JUNI 1901.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0104

MEINEN ELTERN

GEWIDMET.

Inhalts-Übersicht.

Seite

I. Über das Wismuttetroxyd 7
A. Historischer und theoretischer Teil 9
B. Experimenteller Teil 13
1. Über die Einwirkung von alkalischem Kaliumferricyanid auf Wismutoxyd 13
2. Über Verbindungen des Wismuttetroxydes mit Metalloxyden 17
3. Über die Darstellung des Wismuttetroxydes und über einige Reaktionen desselben 21
Anhang. Über das Wismuttriacetat 23
Zusammenfassung der Resultate 24

II. Über die Einwirkung von Mannit auf Wismutnitrat . . . 25
A. Einleitung 27
B. Experimenteller Teil 28
1. Über die Löslichkeit von Wismutnitrat in wässeriger Mannitlösung und über die Eigenschaften derartiger Lösungen . 28
2. Die salpetersäurefreien Verbindungen des Mannits mit Wismut 31
3. Über die Wismutnitrat-Mannit-Lösungen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Wismutsalzen 34

III. Über Doppelsalze des Wismutrhodanids mit Rhodankalium 35

IV. Über die Reduktion von Wismutnitrat durch Milchsäure, sowie über die Einwirkung von Milchsäure auf die Nitrate einiger Schwermetalle 39

V. Über Verbindungen des Wismuttrichlorids und Trijodids mit einigen aromatischen Basen 41
A. Theoretischer Teil 41
B. Experimenteller Teil 46

VI. Über Doppelsalze des Wismuttrichlorids mit einigen aromatischen Basen 55

VII. Über eine neue Trennung von Chlor und Jod 61

VIII. Rekapitulation 67

I. Über das Wismuttetroxyd.

Seit der Entdeckung höherer Oxyde des Wismuts durch Brandes und Buchholz (1818) ist eine grofse Anzahl von Arbeiten verschiedener Forscher über dieselben publiziert worden. Diese Arbeiten enthalten eine sehr bedeutende Fülle von experimentellem Material; eigentümlicher Weise stimmt jedoch fast keine mit den Resultaten der anderen vollständig überein; ja, die meisten weichen selbst in den wesentlichsten Fragen in der widerspruchvollsten Weise von einander ab. Und zwar sind diese Resultate beinahe insgesamt nach ein und derselben Methode erhalten, nämlich durch Oxydation einer Suspension von Wismutoxyd in kochender Kalilauge mit Chlor. Nur ausnahmsweise sind noch andere Bildungsweisen in Anwendung gekommen, wie z. B. Oxydation durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd an der Luft oder auch unter Zusatz von Chlorat bezw. Nitrat. Auch elektrolytische Oxydation ist vorgeschlagen worden. Doch haben diese letzteren Methoden keine Bedeutung erlangt.

Bei der Oxydation mittels Kali und Chlor entstehen im allgemeinen dunkelgefärbte, kalihaltige Pulver, die mit Salzsäure Chlor entwickeln. Das Kali derselben wird von Wasser langsam aufgenommen. Es läfst sich jedoch auch durch noch so lange fortgesetztes Waschen nicht vollständig entfernen. Durch Einwirkung heifser, verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure aber entstehen aus jenen Pulvern kalifreie, rotgefärbte Körper, die höhere Oxyde des Wismuts darstellen. Darnach läfst sich dieser Abschnitt der Chemie des Wismuts leicht in zwei natürliche Gruppen teilen, deren eine die primär entstehenden kalihaltigen Produkte umfafst, während die andere die alkalifreien eigentlichen höheren Oxyde enthält.

Die Frage nach der Existenz der Verbindungen dieser zweiten Gruppe darf als durch die neueren Untersuchungen abgeschlossen

gelten. Aus den Versuchen Deichler's[1] geht hervor, dafs durch Oxydation von Wismutoxyd mit Kalilauge und Chlor bei Siedehitze je nach Konzentration und relativer Menge der Kalilauge verschieden oxydierte Körper entstehen, aus denen durch Zersetzen mit verdünnter Salpetersäure Oxyde des Wismuts darstellbar sind, die den Formeln: Bi_2O_4; $Bi_2O_4H_2O$, $HBiO_3$ entsprechen. Diese Angaben Deichler's sind zugleich Bestätigungen früherer Arbeiten.[2] Andere Autoren haben noch Oxyde von der Zusammensetzung Bi_4O_9 und Bi_4O_7 beschrieben.[3] Es gelang jedoch Deichler nicht, diese Körper zu erhalten. Da bei der angewandten Methode Oxyde von der Zusammensetzung Bi_2O_4 und Bi_2O_5 neben einander entstehen, auch wohl Bi_2O_3 sich teilweise der Reaktion entzieht, so ist es nicht unmöglich, dafs unter Umständen Substanzen von obiger Zusammensetzung auftreten. Dieselben sind jedoch nicht als chemische Individuen anzusehen.

Anders steht es mit der ersten Gruppe. Zwar ist gerade die Frage nach der chemischen Natur dieser kaliumhaltigen höheren Oxyde des Wismuts von der Mehrzahl der hier in Betracht kommenden Autoren in den Vordergrund gestellt worden, jedoch blieb keine der sehr zahlreichen Formulierungen unangefochten. Da schon einige andere Arbeiten über diesen Gegenstand[4] ausführliche Litteraturverzeichnisse enthalten, ist hier eine Aufzählnng aller der sich gröfstenteils widersprechenden Angaben unterblieben. Beinahe ausnahmslos werden die in Frage stehenden Körper als Salze des Wismutsäureanhydrids Bi_2O_5 mit K_2O und eventuell Bi_2O_3 betrachtet. Näher erwähnt mögen nur die Ansichten C. Hoffmann's werden. In einer ausgedehnteren Untersuchung bemüht sich derselbe, eine Analogie zu konstruieren, zwischen Niobsäure, Vanadinsäure und Wismutsäure. Den bekannten Vanadaten und Niobaten $3(VO_3K)$ V_2O_5, $2(VO_3K).2(V_2O_5)$, $2(NbO_3K)$. $2(Nb_2O_5)$ stellt er die kalihaltigen Wismutoxyde gegenüber und teilt ihnen Formeln zu, wie z. B. $BiO_3K.Bi_2O_5$, $BiO_3K.6(Bi_2O_5)$, $2(BiO_3K).5(Bi_2O_5)$ oder, soweit sie wismutreicher sind, die Formeln $2(BiO_3K)4(Bi_2O_5)$.

[1] *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 20. 81.

[2] Schrader, Ann. **121**, 204. Muir, Journ. Chem. soc. **29**, 128; **39**, 22. Lorch, Inaug.-Diss. München 1893.

[3] Arppe, *Pogg. Ann.* **64**, 237. Hoffmann, *Ann.* **223**, 110.

[4] z. B. Lorch, Inaug.-Diss. München, 1893.

Bi_2O_3 und $4(BiO_3K).6(Bi_2O_5).Bi_2O_3$)[1] Ähnliche Formulierungen wurden auch von anderen Autoren aufgestellt. Alle diese Angaben entbehren jedoch einer hinreichenden experimentellen Unterlage, da der Sauerstoffgehalt nie direkt bestimmt wurde. Die genauere Prüfung durch Deichler[2] zeigte, dafs der Sauerstoffgehalt der betreffenden Produkte für die obigen Formulierungen viel zu gering ist, aufserdem erwiesen sich die nach Hoffmann's Vorschriften dargestellten Präparate als uneinheitlich. Dagegen gelang es Deichler, Verbindungen herzustellen, die der Formel $KBiO_3$ ungefähr entsprechen und durch geeignete Behandlung mit Säuren ein rotgelbes Pulver von der Zusammensetzung $HBiO_3$ liefern. Es ist damit erwiesen, dafs das Wismut eine 5-wertige Sauerstoffverbindung eingehen kann, und dafs diese als eine schwache Säure zu betrachten ist, die in statu nascendi mit Kali ein Salz bildet.

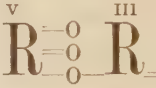
Unentschieden ist bisher noch die Frage nach den Beziehungen des Wismuttetroxydes zu den primär entstehenden kalihaltigen Reaktionsprodukten geblieben. Manche Autoren nahmen an, dafs Wismuttetroxyd aus jenen erst beim Kochen mit Säuren durch Reduktion der 5-wertigen Form entstehe. Nach Deichler trifft dies in einigen Fällen zu; andererseits konnte er jedoch auch nachweisen, dafs es möglich ist, durch direkte Oxydation nur Verbindungen des 4-wertigen Wismuts zu erhalten.

Die nachstehende Arbeit nun enthält einen Versuch, die chemischen Beziehungen zwischen dem Wismuttetroxyd und den primären kalihaltigen Oxydationsprodukten experimentell zu verfolgen.

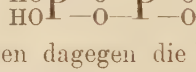
Die Elemente der Stickstoffgruppe bilden ausnahmslos sogenannte Tetroxyde. Es gehören hierher die Oxyde N_2O_4, P_2O_4 As_2O_4, Sb_2O_4, V_2O_4, Nb_2O_4, Ta_2O_4. Von allen diesen Verbindungen ist das Molekulargewicht nur für das Stickstofftetroxyd exakt festgestellt worden.[3] Auf Grund zahlreicher Reaktionen betrachtet man dasselbe als Nitrosylsalpetersäure $NO_2—O—NO$ und man hat sich daran gewöhnt, analog auch in den übrigen der oben angeführten Verbindungen gemischte Oxyde der 3-wertigen und der 5-wertigen

[1] *Ann.* **223**, 118 ff.
[2] Deichler, l. c.
[3] Ramsay, *Ch. N.* **57**, 197.

Form des betreffenden Elementes zu sehen. Ein Ausdruck dieser Anschauung sind die allgemein angenommenen verdoppelten Formen R_2O_4 oder auseindergezogen:



In der That wird diese Auffassung durch manche Reaktionen bestätigt. Ähnlich wie N_2O_4 zerfällt auch P_2O_4 mit Wasser in das Trioxyd und das Pentoxyd. Sb_2O_4 giebt mit Kaliumhydroxyd geschmolzen und dann mit heifsem Wasser behandelt Antimonit und Antimoniat. Andererseits vermögen auch einige Oxyde dieser Reihe wohl charakterisierte Säuren und Salze zu bilden. Hierher gehört z. B. die Unterphosphorsäure (deren Beziehungen zu dem noch sehr wenig bekannten P_2O_4 allerdings noch nicht hinreichend klar gelegt sind) mit den Salzen $P_2O_6K_4$, $P_2O_6Ag_4$ u. s. w. Aus dem Antimontetroxyd ist eine Säure von der Formel $Sb_2O_5H_2$ darstellbar, die ein Kaliumsalz $Sb_2O_5K_2$ bildet.[1] (Unterantimonsäure, Berzelius.) Derartige Salzbildungen bereiten für die oben auseinandergesetzte Auffassung der Tetroxyde keine theoretischen Schwierigkeiten, solange neben dem 5-wertigen auch das 3-wertige Oxyd des betreffenden Elementes zur Bildung einer mehrbasischen Säure befähigt ist. So fafst man z. B. die Unterphosphorsäure ganz analog der Formel des Tetroxydes auf, als ein gemischtes Anhydrid der Phosphor- und Phosphorigen Säure



Vollkommen anders liegen dagegen die Verhältnisse beim Wismut. Da das Trioxyd desselben nur als Base zu fungieren vermag, so ist das Tetroxyd bisher allgemein als das Wismutoxydsalz der 5-wertigen Wismutsäure betrachtet worden. Man schrieb ihm entweder die Formel:

zu, ohne dafs jedoch je der Versuch gemacht wurde, die eine oder andere Formel zu begründen. Weder die erste noch die zweite

[1] Nach den Angaben von Herbst scheint auch das Arsentetroxyd zur Bildung von Salzen fähig zu sein (Herbst, Inaug.-Diss. München 1894).

Formel läfst die Möglichkeit einer Salzbildung zu. In der nachstehenden Untersuchung nun wird gezeigt werden, dafs das Wismuttetroxyd unzweifelhaft als Säure fungieren kann und Salze bildet, denen mit grofser Wahrscheinlichkeit die Formel $Bi_2O_4 . R_2O$ zukommt. Es kann also das Tetroxyd sicher weder nach der einen noch nach der anderen der obigen Formeln zusammengesetzt sein. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für das Vanadin, von dem Salze von dem Typus $(V_2O_4)_2 . R_2O . 7H_2O$ existieren (Kalium-, Natrium- und Ammon-Salz).[1] Wie das Wismutoxyd kann auch das Vanadintrioxyd nicht als Säure fungieren; man wird infolgedessen in dem Wismuttetroxyd und Vanadintetroxyd vierwertiges Wismut bezw. Vanadin annehmen müssen.[2]

Experimenteller Teil.

I. Über die Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Wismutoxyd.

Die alkalische Lösung von Kaliumferricyanid, die sich in der organischen Chemie längst als ein gutes Oxydationsmittel eingeführt hat und ausgedehnte Anwendung findet, wird in der unorganischen Chemie noch kaum als solches verwendet; dennoch ist diese Oxydationsmethode, wie einige damit angestellte Versuche lehrten, in ihrer Wirkung der alten mit Kalilauge und Chlor ähnlich. An Bequemlichkeit der Ausführung dagegen übertrifft sie dieselbe bedeutend.

Schon oberflächliche Versuche über die Einwirkung einer alkalischen Lösung von Kaliumferricyanid auf Wismutsalze zeigten, dafs nach kurzem Kochen des Reaktionsgemisches dunkelgefärbte Pulver entstehen, die nach dem Auswaschen mit Salzsäure lebhaft Chlor entwickelten. Um nun die Abhängigkeit der Reaktion von den Mengenverhältnissen der reagierenden Körper festzustellen,

[1] Crow, *Ch. Soc. J.* **2**, 304.

[2] Man findet diese Auffassung in beinahe allen Kompendien, um nur einige Beispiele anzuführen: Graham-Otto II, S. 631; Ladenburg Bd. 13, S. 222; Roscoe-Claassen I, S. 645. Auch Hoffmann und Herbst in ihren mehrfach zitierten Abhandlungen formulieren ähnlich.

wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die ein einigermafsen überraschendes Resultat ergaben. Es zeigte sich nämlich, dafs bei verhältnismäfsig starkem Überschufs an Oxydationsmittel der Grad der gesamten Oxydation der ganzen Masse unverhältnismäfsig gering war, ja, dafs derselbe bei Verstärkung des Oxydationsmittels oder bei mehrmaliger Wiederholung der Operation mit demselben Gemisch noch weiter zurückging. Dagegen wurde der höchste Oxydationsgrad erhalten, wenn genau die nach der Formel:

$$Bi_2O_3 + 2K_3FeCy_6 + 2KOH = Bi_2O_4 + K_4FeCy_6 + H_2O$$

zur Oxydation einer bestimmten Menge Wismutoxyd zu Tetroxyd erforderliche Menge Blutlaugensalz angewandt wurde. Aus der grofsen Zahl der angestellten Versuche sind hier die charakteristischen ausgewählt und in der Reihenfolge vom schwächeren zum stärkeren Oxydationsmittel ansteigend geordnet. Als Ausgangsmaterial wurde Wismutoxyd gewählt. Die erhaltenen Produkte wurden zunächst nur auf ihren Gehalt an Superoxyd-Sauerstoff quantitativ untersucht.

I. Versuch.

50 g Bi_2O_3 wurden in siedender Kalilauge (250 g KOH + 250 g Wasser) suspendiert und dann die siedendheifse Blutlaugenlösung (71 g K_3FeCy_6 in konzentrierter Lösung) unter starkem Umrühren zugegeben. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch ca. $^3/_4$ Stunden unter starkem Rühren auf Siedehitze erhalten, dann wurde mit Wasser mehrmals dekantiert und darnach auf dem Filter solange gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte, auch nachdem es mehrere Minuten hindurch über der Substanz gestanden hatte. Es ist hierzu sehr langes Waschen nötig. Gegen das Ende des Auswaschens geht man am geeignetsten so vor, dafs man die Einzelportionen Waschwasser erst längere Zeit mit der Substanz in Berührung läfst und dann absaugt. Nach dieser Vorschrift hergestellte Produkte ergaben nach dem Trocknen bei 105° an Superoxyd-Sauerstoff: 2.6 %, 2.55 %, 2.7 %.

Hier, wie in allen folgenden Fällen, wurde der Sauerstoffgehalt entweder nach der Bunsen'schen Methode bestimmt, oder es wurde die Substanz einfach in Jodkaliumsalzsäure aufgelöst und das Jod

mit Thiosulfat titriert. Beide Methoden geben übereinstimmende Resultate.

Die Substanz ist von Farbe braunrot uud erscheint unter dem Mikroskop einheitlich.

II. Versuch.

50 g Bi_2O_3 wurden in siedender Kalilauge suspendiert und unter starkem Rühren mit einer kochenden Lösung von 150 g Wasser versetzt. Es resultierte ein rotbraunes Pulver, das ganz so behandelt wie unter I beschrieben ist, einen Sauerstoffgehalt von 2.3%, 2.28% ergab. Gegen Schlufs der Reaktion machte sich eine, wenn auch nicht sehr starke Sauerstoffentwickelung bemerkbar. Nach ca. einstündiger Einwirkung war die Farbe der überstehenden Lösung rein gelb und enthielt nur noch eine geringe Menge von rotem Blutlaugensalz. Es war also eine gröfsere Menge davon in gelbes übergeführt worden, als der Zunahme des Sauerstoffgehalts in dem Wismutoxyd entspricht.

III. Versuch.

20 g Bi_2O_3 wurden in der unter I und II beschriebenen Weise mit einer konzentrierten Lösung von 150 g Blutlaugensalz und 500 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1.27) oxydiert. Der Reaktionsverlauf ist ganz gleich wie unter I und II, nur ist die Sauerstoffentwickelung bedeutend stärker. Die Reaktion wurde erst nach zwei Stunden unterbrochen. Bezüglich des Bodenkörpers wurde verfahren wie unter den früheren Rubriken. Das Filtrat besafs die rein gelbe Farbe des Ferrocyanids. Unter dem Mikroskop erscheint das gewaschene und bei 105° getrocknete Superoxydpulver deutlich als ein Gemisch zweier verschiedener Substanzen. Die eine, im auffallenden Licht dunkler gefärbte, ist ihrem Aussehen nach identisch mit dem nach Versuch I hergestellten Körper. Die andere, gelblich gefärbte, ist anscheinend Wismuttrioxyd. Der Gehalt an höherem Oxyd ist bedeutend geringer, als in den beiden vorigen Versuchen.

Gefunden: O — 1.7%, 1.9%.

IV. Versuch.

20 gr Wismutoxyd wurden mit einer konzentrierten Lösung von 150 gr Blutlaugensalz und 500 ccm Kalilauge vom spez. Gew.

1.35 oxydiert. Das Reaktionsprodukt hat im wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie das unter III. Der Sauerstoffgehalt ergab sich zu 1.6%, 1.55%.

V. Versuch.

30 gr Wismutoxyd wurden in 700 ccm siedender Kalilauge vom spez. Gew. 1.45 suspendiert und dann 150 gr feingepulvertes Kaliumferricyanid zugegeben. Alle Erscheinungen waren wie unter III und IV, der Sauerstoffgehalt ungefähr derselbe wie unter IV:

Gefunden: O – 1.47%.

Eine Reihe von Autoren haben dargethan, dass bei der Oxydation von Wismutoxyd mit Kalilauge und Chlor der Übergang von Bi_2O_4 in Bi_2O_5 von der Konzentration der angewandten Kalilauge abhängig ist und dass die Höhe der Gesamtoxydation des Rohproduktes mit der Konzentration der Lauge steigt. Wie aus den Versuchen III, IV und V hervorgeht, kann bei der hier angewandten Methode die Gesamtoxydation durch Erhöhung der Konzentration und Menge der Lauge verringert werden.

Die angeführten Versuche führen zu folgenden Resultaten:

1. Wismutoxyd kann durch Erhitzen mit einer alkalischen Lösung von Kaliumferricyanid leicht höher oxydiert werden. Den höchsten Oxydationsgrad erreicht man, wenn Wismutoxyd und Blutlaugensalz in dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktion

$$Bi_2O_3 + 2K_3FeCy_6 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2K_4FeCy_6 + H_2O$$

angewandt werden.

2. Ist ein Überschufs von Blutlaugensalz über die hierdurch bestimmte Menge vorhanden, so wirkt derselbe auf das gebildete Bi_2O_4 unter Sauerstoffentwickelung reducierend ein. Nach der Gleichung

$$Bi_2O_4 + 2K_3FeCy_6 + 2KOH = Bi_2O_3 + 2K_4FeCy_6 + H_2O + O_2.$$

Diese 2. Reaktion verläuft sehr viel langsamer als die erste. Ihre Geschwindigkeit wird durch Menge und Konzentration der anwesenden Lauge beschleunigt.

Bei den Versuchen des vorigen Abschnittes entsteht nie Wismuttetroxyd als solches, sondern stets eine Verbindung desselben mit Kali. Dem dort beschriebenen Gang der Reaktion zufolge

lassen sich einheitliche Substanzen nur unter den Bedingungen des Versuches I erwarten.

II. Über Verbindungen des Wismuttetroxydes mit Metalloxyden.

Bei der näheren Untersuchung dieser Kaliumverbindungen begegnet man sofort einer grossen Schwierigkeit. Da dieselben durch Wasser unter Entziehung von Kali zersetzt werden, so ist es nicht möglich, sie von dem aus der Oxydationsmasse stammenden, mechanisch beigemengten Kaliumhydroxyd durch einfaches Waschen zu befreien. Einige Autoren[1] glaubten das Waschen so lange fortsetzen zu müssen, bis überhaupt kein Kali mehr an Wasser abgegeben wird. Nach meinen Versuchen ist es nicht möglich, eine derartige Grenze mit Sicherheit festzustellen und dann ist es auch sehr fraglich, ob die zurückbleibende Substanz eine einheitliche Verbindung darstellt.

Um Klarheit zu bekommen über die Art der Einwirkung des Wassers auf diese Verbindungen wurde ein nach Versuch I vorigen Abschnittes dargestelltes Präparat so lange damit gewaschen, bis rasch durch dasselbe hindurchgesogenes Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die Analyse ergab dann:

Bi	K	O	HO
78.6%	6.6%	2.7%	1.2%.

Das Präparat war bei 105° getrocknet worden; das Wasser entweicht erst bei stärkerem Erhitzen. Wie man sieht ist der Kaliumgehalt selbst nach dieser ausgiebigen Behandlung mit Wasser noch ziemlich beträchtlich. Die Zahlen entsprechen ungefähr der Formel $Bi_2O_4.KOH$. Ein so hergestelltes Präparat ist jedoch schon teilweise zersetzt und man kann annehmen, dass für das Kali Hydroxyl eingetreten ist.

Diese Verhältnisse legten den Gedanken nahe, das chemisch gebundene Kali gegen ein in Wasser unlösliches Oxyd zu ersetzen. Einige, in dieser Richtung unternommene Versuche zeigten, dafs das Kalium dieser Verbindungen leicht gegen Schwermetalle ausgetauscht werden kann. Es geschieht dies einfach durch Kochen mit konzentrierten Lösungen der Metallsalze; am einfachsten und

[1] Vergl. Hoffmann, André C. R. **114**, 359.

sichersten reagieren so die Nitrate. Die oben analysierte Substanz wurde mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat gekocht. Der ursprünglich bräunlichrote Körper färbte sich sofort schwarz. Nach längerem Kochen wurde abfiltriert und zur Entfernung eventuell gebildeten Silberoxyds mit Ammoniak übergossen. Nach dem Waschen und Trocknen wurde der Silbergehalt bestimmt. Es zeigte sich, dafs das Kalium vollständig durch Silber ersetzt worden war.

Ähnlich wie Silbernitrat ragieren die meisten Schwermetallsalze, z. B. Quecksilberchlorid, Cadmiumnitrat, Kupfersulfat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat und andere mehr, dagegen nicht eine Lösung von Wismutnitrat in Mannitlösung, desgleichen nicht die Salze der alkalischen Erden.

Diese Reaktion läfst es zu, die Verbindung des Wismuttetroxyds mit dem Metalloxyd mit ziemlicher Sicherheit von nur mechanisch beigemengtem Metalloxyd zu trennen. Zu den weiteren Versuchen wurde die Kobaltverbindung verwendet.

Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaßen. Man oxydiert nach Versuch I des vorigen Abschnitts Wismutoxyd, welches aus Wismutnitrat und Kalilauge frisch dargestellt ist. Nach Beendigung der Reaktion läfst man absitzen und gieſst dann die überstehende Flüssigkeit ab. Dann wird das bei der Reaktion entstandene feine, braunrote Pulver mit kaltem Wasser auf ein Filter gespült, indem man zugleich Sorge trägt, es von eventuell nicht umgesetztem grobkörnigem Wismutoxyd durch Abschlämmen zu trennen, was sehr leicht gelingt. Dasselbe wird dann mit kleinen Einzelportionen eiskalten Wassers unter starkem Absaugen so lange gewaschen, bis die Blutlaugensalzreaktion eben verschwindet. Statt so zu verfahren, kann man auch zunächst mit viel Kalilauge waschen und diese dann durch kurzes Waschen mit Wasser möglichst entfernen. Man erhält so ein feines rotbraunes Pulver, das unter dem Mikroskop vollständig einheitlich aussieht und aus feinen undurchsichtigen Nädelchen zu bestehen scheint.

Bei 105° getrocknet ist dasselbe wasserfrei. Die Sauerstoffbestimmung ergab:

$$O - 2.55\,\%.$$

Dieses Pulver nun wurde in eine kochende konzentrierte Lösung von Kobaltnitrat eingetragen, die in grofsem Überschufs angewendet wird. Es färbt sich darin sofort schwarz. Nach ca. $^1/_2$stündigem Kochen wurde von der Flüssigkeit abfiltriert, gewaschen und zur Entfernung etwaigen Kobaldhydroxyduls mit ammoniakalischer Ammonkarbonatlösung kurz geschüttelt. Sorgfältig ausgewaschen und bei 105° getrocknet ist die entstandene Substanz ein tiefschwarzes, wasserfreies Pulver. Unter dem Mikroskop erscheint sie einheitlich. Die beiden besten der nach dieser Vorschrift dargestellten Präparate kamen der Formel: Bi_2O_4CoO ziemlich nahe. Der Sauerstoff wurde nach der bekannten Bunsen'schen Methode bestimmt. Kobalt und Wismut in salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff getrennt.

Gefunden:	I	II	Berechnet:
Co	9.9%	9.6%	10.8%
Bi	75.9%		75.0%
O	2.8%		2.87%

Die Substanz ist in Wasser vollständig unlöslich, in verdünnten Säuren löst sie sich langsam unter Zersetzung. Ihre Eigenschaften lassen sie als eine uuzweifelhafte chemische Verbindung des Wismuttetroxyds mit Kobaltoxyd erscheinen. Ganz ähnliche Eigenschaften besitzen die Verbinduugen mit den andern Metalloxyden. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Silberverbindung gegen die Halogene. Sie wird analog der Kobaltverbindung dargestellt und besitzt dasselbe Aussehen. Mit Chlorwasser, Bromwasser oder Jodlösung reagiert sie auch bei längerem Stehen nicht, beim Kochen mit Brombenzol oder Äthyljodid bleibt sie vollkommen unverändert. Dagegen wird sie leicht von Halogenwasserstoffsäuren unter Abscheidung von Halogensilber zersetzt.

Indessen kann das nach obigem Verfahren erhaltene Produkt nur ein Rohprodukt darstellen, dem allerdings mit grofser Wahrscheinlichkeit ein Körper von der Formel Bi_2O_4CoO zu Grunde liegt. Die befolgte Herstellungsmethode läfst erwarten, dafs dasselbe immer mit einer mehr oder weniger grofsen Menge von Wismutoxyd versetzt ist. Das Vorhandensein von Wismutoxyd in der Kaliverbindung läfst sich aus zwei Ursachen erklären: einmal kann sich bei der Oxydation eine geringe Menge der Umsetzung entziehen; andererseits kann es auch durch Reduktion wieder zurück-

gebildet werden. Damit stehen auch die oben angeführten analytischen Daten, die einen ziemlichen Überschufs von Wismuth ergeben, im Einklang. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Kobaltverbindung von diesem Wismutoxyd zu trennen, da beide Körper in allen Lösungsmitteln gleichermafsen unlöslich sind. Der Versuch, das Wismutoxyd durch verdünnte Säuren zu entfernen, zeigte, dafs die Kobaltverbindung durch dieselbe eine eigentümliche Zersetzung erleidet.

Eine Probe des oben analysierten Präparates wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 10%iger Salpetersäure stehen gelassen. Es entwickelte sich langsam Sauerstoff; Kobalt und Wismut gehen in Lösung. Es war nun anzunehmen, dafs bei dieser Zersetzung Wismut und Kobalt gleichmäfsig in Lösung gehen. In diesem Falle bliebe ein wismuttrioxyd-freies Präparat zurück. Eigentümlicherweise nimmt jedoch in den restierenden Substanzen der Kobaltgehalt zu; das Wismut löst sich bedeutend rascher auf. In dem hier beschriebenen Versuch wurde nach zweistündiger Dauer der Reaktion abfiltriert. Ausgewaschen und bei 105° getrocknet, bildet das Präparat ein bräunlich schwarzes Pulver. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Co	Bi	O
29.4%	48.8%	7.2%

Es tritt also die eigentümliche Erscheinung auf, dafs der bei der Auflösung freiwerdende Sauerstoff einen Teil des Kobalts höher oxydiert. Diese Erscheinung findet eine gewifse Analogie in der Oxydation von Manganoxydul mittels Bleidioxyd und Salpetersäure zu Übermangansäure. Durch die Oxydation des Kobalts wird seine Auflösung dem Wismut gegenüber verlangsamt. Man mufs daher erwarten, bei genügend langer Dauer der Einwirkung höher oxydiertes Kobalt vollständig frei von Wismut zu erhalten; das ist in der That der Fall. Nach sechzehnstündigem Stehen mit verdünnter Salpetersäure blieb eine geringe Menge eines braunen Pulvers übrig, das sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung löst. Diese Lösung giebt, bis zur vollständigen Entfernung des Chlors gekocht, alle charakteristischen Reaktionen des Kobalts und bleibt mit Ammoniak übersättigt vollständig klar, ohne eine Spur von einer Abscheidung zu zeigen. Ebensowenig reagiert sie mit Schwefelwasserstoff, auch wenn man hinreichend mit Wasser

verdünnt hat. Die braune Substanz enthält also keine Spur von Wismut mehr.

Ganz ähnlich wie Salpetersäure wirkt auch verdünnte Essigsäure auf die Kobaltverbindung ein.

III. Über die Darstellung des Wismuttetroxyds und über einige Reaktionen desselben.

Ganz anders als die Zersetzung der Kobaltverbindung verläuft die Zersetzung der Kaliumverbindung. Es entsteht aus derselben ein Wismuttetroxyd-Hydrat und zwar gleicherweise aus allen Präparaten, wie sie unter dem ersten Abschnitt in den Versuchen I—V dargestellt wurden. Das Auftreten eines höheren Oxydes konnte nie beobachtet werden. Es ist dies übrigens nach dem Reaktionsverlauf von vornherein unwahrscheinlich. Zur Darstellung des Tetroxydhydrates kocht man einfach die kaliumhaltigen Rohprodukte mit 10 % Salpetersäure so lange, bis sie eine rein orangegelbe Farbe angenommen haben. Es dauert das ziemlich lange, da das Kali auch mit Säuren schwer vollständig zu entfernen ist und es wird dabei immer eine ziemliche grofse Menge Wismuttetroxyd unter Sauerstoffentwickelung reduziert. Bei 100 ° getrocknet entspricht das Präparat der Formel $Bi_2O_4.H_2O$

	Bi	O	H2O
Berechnet:	83.79 %	3.2 %	3.6 %
Gefunden:	83.5 %	3.1 %	3.8 %
		3.3 %	
		3.25 %	

bei gewöhnlicher Temperatur (über Schwefelsäure) getrocknet enthält es etwas mehr Wasser und entspricht ungefähr der Formel: $Bi_2O_4.2H_2O$. Das zweite Molekül Wasser entweicht erst zwischen 160 ° und 170 ° vollständig; es hinterbleibt dann als ein braunes Pulver die Verbindung Bi_2O_4

Gefunden: Bi — 97.0 %
Berechnet: Bi — 96.7 %

Da das Wasser von $Bi_2O_4.H_2O$ erst bei so hoher Temperatur entweicht, mufs es als chemisch gebunden angenommen werden.

Es entsteht nach der hier beschriebenen Methode also derselbe Körper, den Muir, Schrader u. a. Autoren auf anderem

Wege dargestellt haben. Die oben angeführten analytischen Daten können mithin als Bestätigung ihrer Angaben dienen.

Im vorstehenden Abschnitte ist gezeigt worden, dafs salzartige Verbindungen des Wismuttetroxyds mit Metalloxyden existieren Es ergiebt sich daraus die Frage, ob umgekehrt aus freiem Wismuttetroxyd und Alkali sich jene Verbindungen regenerieren lassen. Diese Frage ist für die Wismutsäure $HBiO_3$ nach der bekannten Litteratur bisher nur oberflächlich gestreift und dahin beantwortet worden, dafs dieselbe in freiem Zustande kein Alkali zu binden vermöge[1], ihr Kaliumsalz könne vielmehr nur bei der Oxydation von Wismutoxyd, in statu nascendi der Wismutsäure, entstehen. Von dem Wismuttetroxyd findet sich nur die kurze Bemerkung, es sei in Kalilauge unlöslich (Muir).

Kocht man frisch bereitetes Wismuttetroxyd mit konzentrierter Kalilauge, so färbt es sich sofort tief braun. 5—6 mal mit kaltem Wasser gewaschen, besitzt es dann starken, aber wechselnden Gehalt an Kali, dementsprechend ist auch der prozentische Sauerstoffgehalt bedeutend erniedrigt.

Gefunden: O — 2.8% 2.84%.

Aus diesen braunen, kalihaltigen Pulvern kann durch Salpetersäure wieder $Bi_2O_4.H_2O$ freigemacht werden. Mit Kobalt oder Silberlösung gekocht, ergeben sie dunkelgefärbte Substanzen, die auch mit Ammonkarbonat bezw. Ammoniak behandelt noch Kobalt bezw. Silber enthalten und in ihren Eigenschaften den oben beschriebenen Verbindungen vollständig gleichen. Es ist also kein Zweifel, dass Wismuttetroxyd befähigt ist, mit Alkali unter Aufnahme der Base zu reagieren. Es erwies sich jedoch trotz vieler Versuche als unmöglich, diese Aufnahme zu einer vollständigen zu machen.

Gegen Ammoniakwasser reagiert das Wismuttetroxyd im Reagensrohr weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen. Es wurden deshalb einige Gramm davon mit einem grofsen Überschufs von konzentriertem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr durch sechs Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse tiefbraun gefärbt, enthielt jedoch kein Ammoniak und war spurenweise zu Trioxyd reduziert.

[1] Muir, *Ch. soc.* 51, 77.

Wismuttetroxyd vermag weder eine alkalische noch eine saure Permanganatlösung zu reduzieren. Von schwefliger Säure wird es erst nach mehrtägigem Stehen unter Bildung von Sulfat reduziert, dieser Vorgang wird durch Erwärmen nur wenig beschleunigt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein, dagegen wird es durch konzentrierte Schwefelsäure rasch unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. Essigsäureanhydrid bildet beim Erhitzen mit Wismuttetroxyd das Triacetat $Bi(C_2H_3O_2)_3$. Bei der Zersetzung durch konzentrierte Schwefelsäure bildet sich kein Wasserstoffsuperoxyd, auch nicht, wenn diese Zersetzung unter 0^0 vorgenommen wird.

Es ist eine sehr naheliegende Frage, ob aus dem Wismuttetroxyd und der Wismutsäure nicht noch andere Verbindungen des tetra- bezw. penta-valenten Wismuts dargestellt werden können. Bisher sind nur zwei derartige Versuche gemacht worden. Aus einigen Beobachtungen, betreffend das Verhalten von Wismutsäure gegen Fluorwasserstoffsäure, folgern Weinland und Lauenstein[1] die Existensfähigkeit eines der Wismutsäure entsprechenden Fluorides, vermochten aber weder dasselbe selbst, noch Derivate davon herzustellen. Alle ihre Versuche lieferten nur Trifluorid. (Über ein von Hilger und van Scherpenberg dargestelltes Oxysulfid des 4-wertigen Wismuts vergl. van Scherpenberg Inaug.-Diss. Erlangen 1889.)

Da analoge Versuche über das Wismuttetroxyd noch vollständig fehlen, so wurde eine kleine Menge davon in auf -15^0 abgekühlte und mit Chlor gesättigte konzentrierte Salzsäure eingetragen. Dasselbe wird jedoch selbst unter diesen Bedingungen sofort unter lebhafter Chlorentwickelung zersetzt. Pyridinchlorhydrat giebt mit der entstandenen Lösung ein Doppelsalz des Trichlorids $BiCl_3$. $(C_5H_5NHCl)_2$. Es scheinen also Chloride des 4-wertigen Wismuts nicht existenzfähig zu sein.

Anhang über das Wismuttriacetat.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchung wurde mehrfach das Triacetat des Wismuts erhalten, da dasselbe bisher in der Litteratur noch nicht aufgeführt ist, möge es hier eine kurze Be-

[1] *Zeitschr. f. Anorg. Chem.* **20**, 46.

schreibung finden. Am einfachsten stellt man es durch Erhitzen von Wismuttrioxyd mit Essigsäureanhydrid dar. Man erhält es so in weissen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen. In kochendem Essigsäureanhydrid ist es etwas löslich, in kaltem dagegen nicht. Es kann infolgedessen leicht daraus umkrystallisiert werden. Über Kaliumhydroxyd getrocknet haben die Krystalle die Formel: $Bi(C_2H_3O_2)_3$

	C	H
Berechnet:	18.68%	2.38%
Gefunden:	18.4%	2.3%

durch Wasser werden sie sofort zersetzt.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Ergebnisse der vorstehenden Abhandlung können in den nachstehenden Sätzen zusammengefasst werden.

Wismuttetroxyd bildet mit Basen Salze, denen wahrscheinlich die Formel $Bi_2O_5R_2O$ zukommt. Die wohl charakterisierten Salze der Schwermetalle sind aus dem Kaliumsalz durch doppelten Austausch darstellbar. Die freie Säure von der Formel $Bi_2O_5H_2$ entsteht aus dem Kaliumsalz durch verdünnte Salpetersäure. Eine ähnliche, jedoch nicht vollständige Zersetzung des Kaliumsalzes wird schon durch Hydrolyse bewirkt. Das bei diesen Prozessen an Stelle von Kali eintretende Wasser entweicht erst beim Erhitzen über 160°, ist also mit Sicherheit als chemisch gebunden anzunehmen. Die freie Säure vermag aus Kalilauge wieder Kali aufzunehmen. Ein Ammonsalz bildet sie nicht. Durch die Existenz derartiger Verbindungen des Wismuttetroxydes sind die alten Formulierungen, nach denen dasselbe ein Wismutoxydsalz der Wismutsäure sein sollte, unhaltbar geworden; vielmehr ist in dem Wismuttetroxyd wirkliches 4-wertiges Wismut anzunehmen.

II. Über die Einwirkung von Mannit auf Wismut.

III. Über Doppelsalze des Wismutrhodanids mit Rhodankalium.

Verbindungen des Wismutoxydes mit Alkoholen und ähnlichen Körpern sind bisher noch nicht bekannt gewesen. Unsere Kenntnisse über das Verhalten derartiger Substanzen Wismutsalzen gegenüber sind sehr gering und beschränken sich fast ausschliesslich auf einige Bemerkungen betreffend die Löslichkeit einiger Wismutsalze in denselben bezw. ihren Lösungen. So führt die Litteratur Methylalkohol und Äthylalkohol als Lösungsmittel für das Trichlorid des Wismuts, Glycerin als Lösungsmittel für das Wismutnitrat auf. Jedoch ist in diesen Fällen niemals die Frage aufgeworfen worden, ob nicht mit der Auflösung eine chemische Veränderung verknüpft sei, obgleich eine solche z. B. zwischen Glycerin und Wismut sehr wahrscheinlich ist. da überschüssiges Natron oder Kali in dieser Lösung keine Fällung bewirkt. Überhaupt zeigen Alkohole und Phenole, ähnlich wie bei dem Aluminium, dem 3-wertigen Eisen und Chrom, die Neigung, die Fällbarkeit von Wismutsalzlösungen durch Alkali zu verhindern. Ganz analog ist das Subgallat des Wismuts, und wie wir fanden, auch das salicylsaure und kamphersaure Salz desselben alkalilöslich. Herzfeld und Schneider fanden Wismutnitrat in konzentrierter d-Fruktoselösung leicht und ohne Zersetzung löslich. Diese Lösungen konnten mit Alkohol gefällt werden und lieferten dann weifse Pulver, die Verbindungen des Wismutoxyds mit d-Fruktose darstellten. Doch konnten Herzfeld und Schneider keine Substanzen einheitlicher Zusammensetzung erhalten.[1]

So schien es von Interesse, die Einwirkung eines höheren Alkohols auf Wismutnitrat näher zu verfolgen. Als sehr geeignet zu diesem Zweck erwies sich der Mannit, der eine ziemlich bedeutende Reaktionsfähigkeit gegen Wismutnitrat besitzt.

Die hauptsächlichsten Resultate der nachstehenden Untersuchung sind folgende:

1. Wismutnitrat giebt, mit einer genügenden Menge Mannit

[1] v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten.

zerrieben, klare, wässerige Lösungen, die mit beinahe unbeschränkten Mengen Wasser ohne jede Zersetzung vermischt werden können.

2. In diesen Lösungen spielen sich langsam verlaufende Reaktionen ab, die auf einen stufenweise fortschreitenden, völligen Ersatz der Salpetersäure durch Mannit hinzielen.

3. Mittel- und Endprodukte dieser Reaktion sind isolierbar erstere mit noch einem Teil chemisch an Wismut gebundener Salpetersäure, letztere vollständig frei davon. Alle diese Körper sind in Natronlauge und in Kalilauge leicht löslich, einzelne davon auch in Wasser.

In reinem Zustande konnten die Verbindungen

$$Bi_2O_3 \cdot (C_6H_{14}O_6)_4 \cdot 3H_2O$$
$$Bi_2O_3 \cdot (C_6H_{14}O_6)4,$$

erhalten werden.

I. Über die Löslichkeit von Wismutnitrat in wässeriger Mannitlösung und über die Eigenschaften derartiger Lösungen.

Um zu Lösungen von Wismutnitrat in wässeriger Mannitlösung zu kommen, geht man am geeignetsten in folgender Weise vor: Man zerreibt krystallisiertes Wismutnitrat mit Mannit in dem Mengenverhältnis 2,6 : 1, d. h. soviel Mannit als dem Molekularverhältnis $1\,Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O : 1\,C_6H_{14}O_6$ entspricht. Nach kurzer Zeit wird die Masse klebrig und zerfliefst. Man übergiefst nun mit Wasser (ca. 300 ccm auf 100 g Wismutnitrat) und bringt es in einen Kolben. Nach kurzem Umschütteln erhält man so eine vollständig klare Lösung, die mit beliebigen Mengen Wasser ohne jede Trübung versetzt werden kann. Nach meinen Erfahrungen kann die relative angewandte Menge Mannit noch bedeutend verringert werden.

Dann wächst jedoch die Zersetzbarkeit mit Wasser sehr rasch an. Bei dem Molekularverhältnis $2\,Bi(NO_3)_3\,5\,H_2O : 1\,C_6H_{14}O_6$ erhält man noch klare, wässerige Lösungen. Dieselben scheiden jedoch nach kurzem Stehen basisches Salz vollständig frei von Mannit ab. Mit zunehmendem Gehalt an Mannit nehmen diese Lösungen an Beständigkeit gegen die Hydrolyse zu. Der Mannit verhält sich also hier ähnlich wie freie Säure.

Auch in anderer Hinsicht sind die Lösungen mit gröfserem relativem Gehalt an Mannit bedeutend beständiger: beim Stehen

fangen die Lösungen mit wenig Mannit nach wenigen Tagen schon bei gewöhnlicher Temperatur an, Stickstoff und nitrose Dämpfe zu entwickeln und färben sich hierbei durch gelb, grün bis tiefbraun und selbst schwarz, ohne dass jedoch eine Ausscheidung eintritt. Bei dem oben angeführten Verhältnis 1 Wismutnitrat zu 1 Mannit und den Lösungen mit noch grösserem Gehalt an Mannit war das auch in einer sehr grossen Anzahl von Versuchen und bei monatelangem Stehen nicht zu bemerken.

Diese Lösungen sind, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein sehr gutes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Wismutsalzen.

Starke Mineralsäuren fällen aus ihnen sofort die betreffenden basischen Salze. Metallisches Zink, namentlich Zinkstaub, fällt aus der Lösung unter heftigster Reaktion metallisches Wismut, ebenso, wenn auch etwas schwächer, reagieren Zinn und Eisen. Kupfer dagegen löst sich langsam unter Gasentbindung, ohne dafs Wismut abgeschieden wird, darin auf. Es ist also das Wismut wenigstens teilweise an Mannit gebunden und Salpetersäure frei geworden. Diese Vermutung findet auch Bestätigung in dem Verhalten der Lösungen beim Abdampfen.

Dampft man in einer Schale auf dem Wasserbad ab, so reagiert die frei gewordene Salpetersäure mit einem Teil des Mannits, indem sich N und NO in grosser Menge entwickeln, ohne dass sich jedoch die Flüssigkeit durch Ausscheidungen trübt. Erst nachdem die Lösung beinahe vollständig eingedampft ist, findet unter heftigster Reaktion vollständige Zersetzung statt mit Abscheidung eines unlöslichen weifsen Pulvers. Auch langsames Verdampfen über konzentrierter Schwefelsäure führt nicht zu einem Krystallisationsprodukt. Nachdem die Flüssigkeit beinahe vollständig eingeengt war, zersetzte sich die gummiartig zäh gewordene und tiefbraun gefärbte Masse plötzlich unter starkem Aufschäumen vollständig. Wie bei dem vorhergehenden Versuch enthielt sie keine wasserlösliche Wismutverbindung mehr.

Es ist demnach kein Zweifel, dass gleich zu Beginn der Mannit mit dem Wismutnitrat in Reaktion tritt und teilweise die Salpetersäure frei macht. Beim Stehen nun machen diese Lösungen bemerkenswerte Veränderungen durch, die sich ihrer qualitativen Natur nach leicht verfolgen lassen. Die frische Lösung mit Kalium-

oder Natrium-Hydroxydlösung versetzt, scheidet Wismutmetahydrat ab, das im Überschufs des Fällungsmittels nicht mehr löslich ist. Die überstehende alkalische Lösung giebt mit Schwefelammon starke Wismutreaktion. Nach einwöchentlichem Stehen färbt sich die Lösung schwach gelblich; dann fällen Kali- und Natronlauge weisse Niederschläge, die im Überschufs des Fällungsmittels leicht löslich sind. Aus der frischen Lösung fällt Alkohol ungefähr $^2/_5$ des angewandten Mannits in den charakteristischen verfilzenden weifsen Nädelchen wismutfrei aus. Die überstehende Lösung enthält alles Wismut. Aus Lösungen, die längere Zeit gestanden haben, fällt Alkohol im allgemeinen keinen Mannit mehr, sondern weifse Niederschläge, die teilweise in Wasser, ausnahmslos aber in Kali- und Natronlauge löslich sind und Wismut neben Mannit als wesentlichen Bestandteil enthalten.

Es wurde versucht, den Fortschritt der Reaktion durch Titrieren der freien Salpetersäure zu messen. Der Versuch scheiterte jedoch daran, dass sich ein genauer Endpunkt nicht feststellen liefs. Es zeigte sich jedoch, dass in allen Fällen mindestens zwei Drittel der vorhandenen Salpetersäure mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge neutralisiert werden konnten, ehe mit Phenolphtalein deutliche Rotfärbung auftrat. Ungefähr gleichzeitig mit dem Auftreten der Rotfärbung bewirkte die Kalilauge auch die Ausscheidung unlöslicher Produkte.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, gelingt es jedoch, aus Lösungen, die sehr lange gestanden haben, salpetersäurefreie Wismut-Mannit-Verbindungen abzuscheiden. Als Zwischenprodukte treten krystallisierte Körper auf, die neben Mannit und Wismut noch Salpetersäure als wesentlichen Bestandteil enthalten. Wie schon erwähnt, fällt aus einer Lösung, die nur kurze Zeit gestanden hat, Alkohol (ein doppeltes Volumen) zunächst einen Teil des Mannits unverändert wieder aus, fällt man dann die überstehende klare Lösung mit Äther, so erhält man Fällungen, die Mannit, Salpetersäure und Wismut enthalten. Dieselben sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber ausnahmslos schon in der Kälte leicht und ohne jeden Rückstand in Kali- und Natronlauge. Aus dieser letzteren Eigenschaft geht hervor, dafs sie ihren Gehalt an Salpetersäure nicht etwa unverändertem Wismutnitrat verdanken. Die Salpetersäure kann durch Erhitzen mit Ferrochlorid und Salzsäure

abgespalten werden; sie ist also an das Wismut gebunden. Es ist jedoch nicht gelungen, Versuchsbedingungen zu fixieren, die ein konstant zusammengesetztes Material ergeben hätten. Trotzdem mufs nach den Resultaten der Analyse angenommen werden, dafs es sich hier um Verbindungen der verschiedenen basischen Nitrate des Wismuts mit Mannit handelt. Es möge hier die Zusammensetzung eines nach dem obigen Verfahren dargestellten Produktes Platz finden. Dasselbe wurde mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zum Vergleich sind rechts die Zahlen angeführt, die sich für eine Verbindung von der Formel $BiONO_3C_6H_{14}O_6$ berechnen würden.

Gefunden:	$BiONO_3C_6H_{14}O_6$
C — 14.4 %, 14.2%	C — 15.3 %
H — 2.8 %, 2.7%	H — 2.98%
N — 3.06%,	N — 2.98%
Bi — 25.1 %,	Bi — 24.5 %.

II. Die salpeterfreien Verbindungen des Mannits mit Wismut.

Als eine Wismutnitrat-Mannit-Lösung, die mehr als 3 Monate gestanden hatte, mit dem fünffachen ihres Volumens an Alkohol versetzt wurde, fiel sofort ein feiner, weifser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen keine Salpetersäurereaktion mehr zeigte. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bestand er aus gelblich-weifsen krystallinischen Körnern. In viel kaltem Wasser löst sich dieser Körper mit geringer Trübung. Durch Kalilauge wird die Lösung klarer, die Trübung jedoch nicht ganz beseitigt. Bei dem Fällen mit Alkohol wird also eine geringe Menge von Wismutmetahydrat mitgefällt. Durch Wiederauflösen in Wasser und erneutes Fällen läfst sich die Substanz nicht reinigen, da durch Wasser geringe Zersetzung stattfindet. Die Analyse läfst erkennen, dafs dem Produkt ein Körper von der Zusammensetzung $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_2$ zu Grunde liegt. Aus den oben genannten Gründen konnte derselbe nicht rein erhalten werden. Es erklärt sich so auch der zu grofse Wismutgehalt.

	Bi	C	H
Gefunden:	51.3%	16.2%	3.2%
	51.2%	15.6%	3.0%
Berechnet:	50.3%	17.3%	3.4%.

Jedoch war in manchen Produkten der Kohlenstoffgehalt noch geringer und sank bis zu 14%. Es scheint also unmöglich, auf diesem Weg wohlcharakterisierte Verbindungen des Wismutoxydes mit Mannit in dem Molekularverhältnis 1:1 darzustellen.

Die Substanz ist in Natronlauge, Kalilauge, jedoch nicht in Ammoniak und Barytwasser löslich. Erhitzt verbrennt sie langsam unter teilweiser Reduktion zu Wismut.

Wismutoxyd-Mannit-Hydrat

$Bi_2O_3.4C_6H_{14}O_6.3H_2O$.

Aus dem Filtrat von dem oben analysierten Körper schied sich nach eintägigem Stehen ein gut krystallisierter Körper ab, mit absolutem Alkohol gewaschen bildet derselbe ein rein weifses Pulver, das in Wasser sehr leicht und klar löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch keinen, noch so grofsen Zusatz davon getrübt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergiebt die Zusammensetzung: $Bi_2O_3.4C_6H_{14},O_6,3H_2O$.

	Bi	C	H	H_2O
Berechnet:	33.4%	23.09%	4.8%	4.4%
Gefunden:	33.3%	22.9 %	4.3%	3.9%
	33.4%			4.1%.

Der Wasserverlust tritt zwischen 120° und 130° ein. Beim Stehen an der Luft z. B. schon auf der Wage nimmt die Substanz rasch wieder an Gewicht zu. Es wurde deshalb eine gewogene Menge mehrere Tage über Wasser stehen gelassen. Sie hatte jedoch selbst nach einer Woche keine wesentliche Menge davon aufgenommen.

Man erhält diese Verbindung am einfachsten aus Lösungen, die auf ein Molekül Wismutnitrat zwei Moleküle Mannit enthalten. Fällt man derartige Lösungen, die hinreichend lange gestanden haben, mit dem 4—5fachen Volumen an Alkohol, so erhält man sie als schön krystallisierten Niederschlag, der sich zu flockigen Massen zusammenballt.

Der Körper zeigt genau dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie der oben beschriebene.

	C	H	H_2O
Berechnet:	23.09%	4.8 %	4.4%
	23.4 %	4.98%	4.1%.

Aus Lösungen, die nicht hinreichend lange gestanden haben, (ca. 3 Wochen) erhält man Niederschläge, die in Wasser nicht ganz löslich sind und allerdings zum gröfsten Teil aus dem beschriebenen Körper bestehen; sie sind jedoch von ihren salpetersäurehaltigen Verunreinigungen nur schwer zu trennen. Auch durch wiederholtes Auflösen und Wiederfällen bringt man die Salpetersäurereaktion nicht ganz zum Verschwinden.

In dieser Verbindung ist der süfse Geschmack des Mannits vollständig verloren gegangen. Auch die wässerige Lösung ist vollständig geschmacklos. Beim Aufbewahren erleidet er Zersetzung und zwar ohne besondere äufsere Einwirkung. Eine Probe hatte nach dreimonatlichem Stehen im verschlossenen Gefäfs ihre Löslichkeit in Wasser und Alkalien vollständig verloren. Die wässerige Lösung wird durch geringe Mengen verdünnter Säuren unter Abscheidung der betreffenden basischen Salze gefällt. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung in Wasser ist äufserst gering, so dafs sie den vollständig reinen Körpern wahrscheinlich überhaupt nicht zukommt. Aus einer $1^0/_0$igen Lösung schlagen Ströme von 0.1—0.2 Amp. langsam ganz geringe Mengen Metall nieder, dem Wismutmetahydrat beigemengt ist. Der Niederschlag zeigt die charakteristische blaugraue Farbe derartiger Gemenge. Allmählich nimmt während des Prozesses die Stärke des Stromes zu, jedenfalls infolge teilweiser Oxydation des Mannits zu Ameisensäure bezw. Essigsäure,[1] womit auch das Ausfallen von Metahydrat seine Erklärung findet. Aus den alkalischen Lösungen wird alles Wismut vollständig und rasch als reines Metall kathodisch niedergeschlagen.

Wismutoxyd-Mannit

$Bi_2O_3 . 4C_6H_{14}O_6$.

Dieser Körper entsteht aus dem vorstehend beschriebenen durch Erhitzen auf 130°. Er bildet ein feines, blafsgelbes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in Kalilauge und Natronlauge, namentlich beim Erwärmen leicht löst. Wismutoxyd löst sich selbst in kochender alkalischer Mannitlösung nur sehr unvollkommen. Es liegt hier also nicht etwa blofs ein Gemisch von Wismutoxyd mit Mannit vor, wie es sich beim Erhitzen der wasserhaltigen

[1] Vergl. Ahrens, Elektrochemie.

Substanz etwa hätte bilden können, sondern eine wohl charakterisierte chemische Verbindung. Für die Formel $Bi_2O_3 . 4(C_6H_{14}O_6)$ berechnet sich

Bi 34.94%

Gefunden: Bi 34.8 %.

III. Über die Wismutnitrat-Mannit-Lösungen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Wismutsalzen.

Die gröfste Schwierigkeit bei der Darstellung von Wismutsalzen durch doppelte Umsetzung bereitet im allgemeinen die Auffindung einer geigneten Wismutlösung als Ausgangsmaterial. Einfache wässerige Lösungen, die äquivalente Mengen Wismut und Säure enthalten, sind bisher nicht bekannt. Wegen der grofsen hydrolytischen Reaktionsfähigkeit des Wassers gegen Wismutsalze sind wässerige Lösungen derselben nur bei einem bedeutenden Überschufs von Säure existenzfähig. Dieser Säureüberschufs verhindert dann bei der doppelten Umsetzung das Ausfallen des gewünschten Produktes oft ganz. Jedenfalls aber beeinträchtigt er in den meisten Fällen die Ausbeute und auch Reinheit stark. In neuerer Zeit ist statt des Wassers vielfach Glycerin als Lösungsmittel empfohlen worden. In der That löst Glycerin ziemlich beträchtliche Mengen Wismutnitrat auf, jedoch erst beim Erhitzen, allein ganz abgesehen davon, dafs schon ein ganz geringer Zusatz von Wasser aus dieser Lösung basisches Nitrat fällt und deshalb die Gefahr vorliegt; es könne bei der Salzdarstellung das ausfallende Reaktionsprodukt dadurch verunreinigt sein, hat Glycerin als Lösungsmittel den Nachteil, beim Erhitzen stark reduzierend auf das Wismutnitrat einzuwirken. Nach meinen Versuchen geht diese Reduktion unter geeigneten Umständen bis zu metallischem Wismut, immer aber scheidet bei längerem Erhitzen die Wismutnitratglycerinlösung weifse Niederschläge ab, die den gröfsten Teil des vorhandenen Wismuts enthalten. Andere Lösungsmittel können für diesen Zweck praktisch nicht in Betracht kommen.

Von allen den oben angeführten Fehlern vollkommen frei ist die Lösung von Wismutnitrat in wässeriger Mannitlösung. In allen untersuchten Fällen reagierte die frisch dargestellte Wismutnitrat-Mannitlösung gegen Alkalisalze ganz, als ob sie nur Wis-

mutnitrat enthielte. Der anwesende Mannit störte die Reaktion in keiner Weise. Da diese Lösungen nur die dem Wismutgehalt äquivalente Menge Säure enthalten, so ist die Darstellung von Salzen durch doppelte Umsetzung sehr erleichtert. In manchen Fällen führt auch schon einfaches Fällen mit der betreffenden Säure zum Ziel; so fällt Oxalsäure das Wismutoxolat als weifses, schön krystallisiertes Pulver, ebenso Citronensäure das Citrat als weifses Krystallpulver; mit Gallussäure fällt das Subgallat des Wismuts als gelbes amorphes Pulver, salpetersäurefrei und in Natronlauge mit schöner roter Farbe löslich aus.

Für $Bi(OH)_2C_6H_2(OH)_3COO$

Berechnet: Bi 56.66 %
Gefunden: Bi 56.1 %.

Mit Tanninlösung fällt ein amorphes braunes Pulver. Kaliumchromat und Kaliumdichromat ergeben die bekannten Doppelsalze in gelben Krystallpulvern. Kaliumjodid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen das Trijodid als tiefbraunes Pulver, welches in überschüssigem Jodkalium und in Äther löslich ist. Aus sehr verdünnten Lösungen fällt es das ziegelrote Oxyjodid. Die Natriumsalze der Salicylsäure und Kamphersäure fällen die betreffenden Wismutsalze als weifse Krystallpulver, die frisch gefällt, in Kalilauge und Natronlauge leicht löslich sind. Boraxlösung fällt einen amorphen, weifsen Niederschlag.

Versetzt man eine Wismutlösung mit einem Rhodanalkali, so färbt sich dieselbe intensiv rotgelb und diese Lösung hat die Eigenschaft, wie eine solche von Ferricyankalium, die Gefäfswände stark zu tingieren. Trotz dieser vielleicht auffallendsten aller Wismutreaktionen hat das Sulfocyanid des Wismuts bisher nur sehr geringe Bearbeitung erfahren. Die wenigen hierüber veröffentlichten Angaben beschränken sich auf das Salz $Bi(SCN)_3$, und eigentümlicherweise sind nicht einmal diese Angaben in die weitere Litteratur übergegangen.

Die ersten Versuche über Verbindungen des Wismuts mit Sulfocyanwasserstoff rühren von Meitzendorf[1] her. Durch

[1] Pogg. *Ann.* **56**, 63.

Einwirkung wässeriger Rhodanwasserstoffsäure auf Wismutoxyd erhielt derselbe ein amorphes rotes Pulver, dem er auf Grund einer Wismut- und einer Schwefelbestimmung die Formel $Bi(SCN)_3$ zuerteilte. Aufserdem setzte seine Lösung von Wismutoxyd in Rhodanwasserstoffsäure beim Stehen gelbe Niederschläge ab, die er als basische Wismutsalze dieser Säure beschrieb. Als später Zimmermann nach den Angaben Meitzendorf's die Darstellung dieses Rhodanids versuchte, erhielt er graue bis braune Substanzen an Stelle der roten Meitzendorf's. Bender[1] gelangte dann durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure bestimmter Konzentration (spez. Gew. 1.006) auf Wismutmetahydrat zu Krystallen von $Bi(SCN)_3$ und konnte noch konstatieren, dafs die Darstellung nicht gelingt, wenn man Säure höherer Konzentration anwendet, dafs man in diesem Falle dagegen immer zu dem erwähnten amorphen roten Körper kommt, während nebenbei größere oder geringere Mengen eines schwarzen Körpers, wahrscheinlich Wismutsulfid, entstehen.

Einige im Laufe der nachstehenden Untersuchung gemachten Beobachtungen werden dieses Verhalten erklärlich machen. Aufserdem wies Bender nach, dafs der rote Körper Meitzendorf's der Zusammensetzung eines Wismutrhodanids nicht entspricht.

Einige angestellte Versuche ergaben die Richtigkeit von Bender's Angaben Es ist jedoch recht schwierig, nach seiner Methode zu guten Präparaten zu gelangen. Meist sind dieselben durch Zersetzungsprodukte vollständig verschmiert. Aufserdem ist die Ausbeute eine sehr geringe. Es erschien daher von Nutzen, die oben beschriebene Methode der Wismutsalzdarstellung in diesem Falle zu versuchen. Es ergab sich dabei, dafs man zu ausgezeichnet krystallisierenden Doppelsalzen des Wismutrhodanids mit Kaliumrhodanid gelangt, daß es jedoch anscheinend nicht möglich ist, Krystallisationen ganz frei von Kalium zu erhalten.

Bei der genaueren Verfolgung des Reaktionsverlaufes zwischen Wismutsalz und Rhodankalium zeigte sich eine gewisse Analogie mit den Resultaten, die Krüss und Moraht[2] bei der Untersuchung der Einwirkung von Rhodansalzen auf Salze des 3wertigen Eisens erlangt haben. Diese Autoren bemerkten, dafs

[1] *Ber.* **20**, 725.

[2] *Ann.* **210**.

das Maximum der Rotfärbung derartiger Lösungen eintritt, wenn 12 Moleküle Rhodanalkali mit einem Molekül Eisensalz in Reaktion getreten sind, während als Zwischenprodukte Doppelsalze von der Zusammensetzung $Fe(SCN)_3\ 3KSCN$ auftreten. Ähnlich konnte bei dem Wismutsalz konstatiert werden, dafs die Farbe von dem hellorange gefärbten $Bi(SCN)_3$ über das ziegelrote $Bi(SCN)_3 \cdot 3KSCN$ zunimmt bis zu dem prächtig tiefrot gefärbten $Bi(SCN)_3 \cdot 9KSCN$.[1]

1:3 Wismutrhodanid-Rhodankalium

$Bi(SCN)_3\ 3KSCN$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetzt man eine frischbereitete Lösung von Wismutnitrat in Mannitlösung mit der berechneten Menge Rhodankalium. Die gelbrote Lösung wird mit dem 5—6fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt und mehrere Stunden unter Kühlung stehen gelassen. Man filtriert dann die rote Lösung von dem ausgeschiedenen Mannit, Salpeter u. s. w. ab und läfst bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Den Rückstand nimmt man mit Alkohol auf und krystallisiert mehrmals daraus um. Man erhält so grofse, schöne, ziegelrote Krystalle, die nach der Analyse der Formel $Bi(SCN)_3 \cdot 3KSCN$ entsprechen.

	Bi	S	C	N	K
Berechnet:	30.9%	28.4%	10.7%	12.5%	17.4%
Gefunden:	30.3%	28.8%	10.6%	12.3%	17.2%.

Die Substanz ist kaum hygroskopisch und läfst sich unverändert aufbewahren. Sie ist leicht löslich in Alkokol. Durch Wasser wird sie sofort zersetzt unter Abscheidung weifser oder gelblicher amorpher Pulver. Die alkoholische Lösung ist orangerot und färbt das Glas.

1:9 Wismutrhodanid-Rhodankalium

$Bi(SCN)_3\ 9KSCN$.

Dieses Doppelsalz entsteht immer, wenn Wismutsalzlösungen mit viel Rhodankalium versetzt werden. Zur Reindarstellung versetzt man eine frisch bereitete Wismutnitrat-Mannitlösung mit der berechneten Menge Rhodankalium und verfährt im übrigen wie oben. Man erhält so schöne grofse, tiefrote Krystalle, die

[1] In einer nach der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit erschienenen Abhandlung bestreitet R. Cohn die Existenz des Doppelsalzes $Fe(SCN)_3 \cdot (KSCN)_9$ Inaug.-Diss. Berlin 1901.

einen grünlichen Flächenschimmer besitzen, etwa so wie Fuchsin. Dieselben geben mit Alkohol Lösungen vom prächtigsten tiefen Orangerot. Die Analyse ergab die Formel:

$$Bi(SCN)_3\ 9KSCN$$

Berechnet:	16.6 %	30.58 %	27.87 %
Gefunden:	16.2 %	30.0 %	27.4 %
	16.1 %		

Die Substanz ist äusserst hygroskopisch und zerfliefst an der Luft fast momentan. Dadurch finden auch die durchgängig zu niederen Werte der Analyse ihre Erklärung. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich zu einer schmierigen roten Masse, die den bereits erwähnten amorphen roten Körper neben Schwefel und Wismutsulfid enthält. Eben diesen Körper setzen auch konzentrierte alkoholische Lösungen bei längerem Stehen ab. Verdünnte Lösungen dagegen amorphe gelbe Niederschläge. Von beiden Arten wurden mehrere Analysen angefertigt. Der rote Körper zeigt sich als dem Wismutrhodanid ähnlich zusammengesetzt, jedoch davon hinreichend unterschieden. Die gelben Niederschläge variieren in ihrer Zusammensetzung bedeutend und regellos, sind aber ihres niedrigen Wismutgehaltes wegen wohl kaum basische Salze desselben.

Die Eigenschaften des roten Körpers machen seine unregelmäfsige Zusammensetzung erklärlich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er rasch in schwarzes Sulfid über, dieselbe Umsetzung wird momentan und schon in der Kälte durch Alkalien bewirkt. Wismutrhodanid selbst wird durch Alkali in der gewöhnlichen Weise zersetzt. Der rote Körper stellt also wahrscheinlich eine Zwischenstufe der sehr leicht erfolgenden Zersetzung des Wismutsulfocyanides in Schwefelwismut dar. Die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf ihn erklärt auch, warum Bender und Zimmermann beim Erhitzen von Wismutoxyd mit stärkerer Rhodanwasserstoffsäure als der dem spez. Gew. 1.006 entsprechenden immer mehr oder minder grofse Mengen Wismutsulfid erhielten.

Ähnlich wie Rhodankalium reagiert auch das Ammonsalz. Doch lassen sich die Doppelsalze desselben auf diesem Wege nicht rein erhalten, weil sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht von dem dabei gebildeten Ammonnitrat befreit werden können.

IV. Über die Reduktion von Wismutnitrat durch Milchsäure sowie über die Einwirkung von Milchsäure auf die Nitrate einiger Schwermetalle.

Wismutnitrat mit Milchsäure auf dem Wasserbade erhitzt entwickelt reichlich salpetrige Dämpfe, erhitzt man auf höhere Temperatur, so scheidet sich metallisches Wismut ab, basisches Wismutnitrat verändert sich bei Wasserbadtemperatur mit Milchsäure wenig oder gar nicht, verhält sich dagegen bei höherer Temperatur ganz wie das normale Nitrat.

Weitere Versuche zeigten, dass die Reaktion für Schwermetallnitrate eine ziemlich allgemeine ist, die Reaktionstemperatur dagegen mit dem jeweiligen Metall starken Schwankungen unterliegt.

Merkurinitrat zersetzt sich mit Milchsäure beim Erhitzen über 100° langsam unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, ebenso verhält sich Merkuronitrat, nur tritt die Reaktion etwas schneller ein.

Cadmiumnitrat erzeugt unter denselben Verhältnissen einen sehr schönen, blanken Metallspiegel am Reagensglas; Silbernitrat und Bleinitrat zeigen ebenfalls unter Metallabscheidung schöne Spiegelbildungen im Glase.

Auf Kobaltnitrat wirkt Milchsäure bei Wasserbadtemperatur nicht ein, bei höherer Temperatur wird ein schwarzes, stark magnetisches Pulver abgeschieden. Ebenso ist Nickelnitrat bei Wasserbadtemperatur gegen Milchsäure beständig, liefert jedoch bei höherer Temperatur ein schwarzes, magnetisches Pulver und einen grauen Metallspiegel.

Die Chloride und Sulfate dieser Metalle zeigten keine ähnlichen Erscheinungen, oder nur sehr bedeutend abgeschwächt. Die Nitrate des Aluminiums, der Erdalkalien und Alkalien zeigten, der Reaktion unterworfen, keinerlei Erscheinungen, die mit Sicherheit speziell der Einwirkung der Michsäure hätten zugeschrieben werden können.

Zwei exakter durchgeführte Versuche lieferten nachstehende Zahlen:

10 g Wismutnitrat wurden mit 10 g Milchsäure in einem 250 ccm-Kölbchen im Ölbad erhitzt. Bei ca. 100° bemerkte man eine lebhafte Entwickelung von salpetrigen Dämpfen, während die

Masse stark aufschäumte und sich aus dem Reaktionsgemisch ein weifser Niederschlag ($BiONO_3$ oder BiOOH) abschied. Beim Steigern der Temperatur zeigte sich noch weitere geringe Entwickelung von salpetrigen Dämpfen. Bei ca. 200° dagegen erlitt das Reaktionsgemisch eine rasch verlaufende Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Wismut. (Wismutnitrat für sich allein erhitzt, zersetzt sich erst bei 260° unter Bildung von Bi_2O_3).[1] Die Temperatur wurde dann noch ein Stunde auf 200—210° konstant erhalten bis zum beinahe vollständigen Eintrocknen der Masse. Diese wurde von den anhängenden klebrigen Rückständen aus der Milchsäure durch Kochen mit verdünnter Natronlauge befreit und lieferte nach dem Auswaschen und bei 50° getrocknet, ca. 4 g feines, schwarzes Wismutpulver = 93% der berechneten Menge.

In gleicher Weise wurden 10 g Kobaltnitrat[2] mit 25 g Milchsäure erhitzt. Erst bei ca. 150° trat langsame Entwickelung von nitrosen Gasen ein, dieselbe nahm auch beim Erhöhen der Temperatur nur langsam zu. Selbst bei 270° bemerkte man keine stärkere Reaktion. Das Kölbchen wurde nun vom Ölbad genommen und auf freier Flamme bis ca. 360—370° erhitzt. Unter Verglimmen der Masse bildete sich ein schwarzes, stark magnetisches Pulver, das sich als ein Gemisch von Kobaltmetall mit sehr fein verteilter Kohle erwies. Sein Gewicht war 3.2 g. Es enthielt nur 1.1% wasserlöslicher Verbindungen. Das ausgewaschene Pulver enthielt nach der Analyse 52.6% Co, entsprechend einem Gesamtgehalt an Co von ca. 1.6 g statt, wie berechnet 1.9 g.

Ein ähnlicher Versuch mit Ferrinitrat durchgeführt ergab ebenfalls ein schwarzes, stark magnetisches Pulver, doch wurde dasselbe nicht als Eisenmetall identifiziert.

Die beiden hier beschriebenen Versuche zeigen, dafs Milchsäure im stande ist, bei höherer Temperatur Metallnitrate glatt in die Metalle überzuführen. Bekanntlich zerfällt Milchsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und Aldehyd. Es ist wohl anzunehmen, dafs die Metallsalze eine ähnliche Zersetzung einleiten, deren Produkte dann die Reduction bewirken.

[1] Handbuch der anorganischen Chemie, Herausgegeben v. Dr. O. Dammer, 1894. II. Bd. 1. Teil, S. 240.

[2] Das verwendete Kobaltnitrat enthielt mehr Wasser als der Formel $Bi(NO)_5HO$ entspricht: 40.7%.

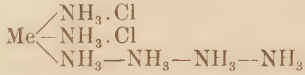
V. Über Verbindungen des Wismuttrichlorids und Trijodids mit einigen aromatischen Basen.

VI. Über Doppelsalze des Wismuttrichlorids mit einigen aromatischen Basen.

Die Salze beinahe aller Schwermetalle vermögen Ammoniak und Derivate desselben ohne sonstige Anderung der Zusammensetzung zu ihrem Molekül zu addieren. Es entstehen so wohl charakterisierte Verbindungen, die man unter dem gemeinsamen Namen Metallammoniakverbindungen zusammenfafst, die aber in ihren einzelnen Eigenschaften untereinander sehr verschieden sein können. Seit der Entdeckung der ersten derartigen Verbindungen sind eine Reihe von Theorien zur Erklärung ihrer Konstitution aufgestellt worden, von denen jedoch auch heute noch keine einwandsfrei genannt werden kann. Die wesentlichste Schwierigkeit besteht darin, dafs bei der Bildung solcher Körper mehrere Moleküle, deren Valenzen nach den gewöhnlichen Anschauungen in sich schon vollständig gesättigt sind, als ganze zusammentreten. Aus diesem Grunde fafste man die Metallammoniaksalze vielfach als sogenannte Molekülverbindungen auf, d. h. man nahm an, dafs die innere Bindung bewirkt werde durch Kräfte, die von den chemischen Affinitäten verschieden, wirksam sein sollten zwischen den fertigen Molekülen, welche als solche auch frei bestehen können. Über diese Kräfte wufste man jedoch keine näheren Angaben zu machen. Im Gegensatz zu dieser Anschauung suchte Jörgensen in einer grofsen Anzahl von Abhandlungen über die Metallammoniaksalze der Platinmetalle und des Kobalts die Konstitution derselben unter strengster Innehaltung des Valenzbegriffes zu begründen. Unter Benutzung einer älteren Theorie von Blomstrand[1] fafst er die fraglichen Verbindungen als Ammoniumsalze auf, in denen ein Atom Ammoniakwasserstoff durch eine Metallvalenz substituiert ist, während die Ammoniakmoleküle unter sich eventuell ketten-

[1] Blomstrand, Chemie der Jetztzeit.

förmige Bildungen eingehen, so giebt er den bekannten Luteosalzen die Formel:



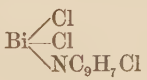
Durch diese Auffassung ist die Bildung der Metallammoniaksalze in direkte Analogie gesetzt zur Bildung von Salmiak aus Ammoniak und Salzsäure. Eine einfache Überlegung zeigt, dafs sie nicht übertragbar ist auf Verbindungen, die im Molekül mehr als ein Metallatom enthalten. Die ganze Theorie Jörgensen's wurde in neuerer Zeit von Werner verworfen, der darthun konnte, dafs notwendige Postulate derselben durch die thatsächlichen Verhältnisse widerlegt werden. Zugleich führte er selbst eine ganz neue Betrachtungsweise ein, die von den früheren vollständig verschiedene Vorstellungen zu Hilfe nimmt. Nach ihm wäre die Umgebung eines Schwermetallatoms in zwei Sphären zu teilen, in denen ganz verschiedene chemische Kräfte wirksam sind. In der ersten, inneren Sphäre sollen Moleküle wie NH_3; H_2O; C_2H_5OH u. s. w. oder Atome wie Cl oder auch Säurereste wie NO_2; SO_4 mit dem Metallatom „direkt" verbunden sein. Die so gebundenen Metalloidatome und Säurereste sind durch die gewöhnlichen analytischen Ionenreaktionen nicht nachweisbar, ebensowenig wie etwa Chlor im Tetrachlorkohlenstoff. In dieser ersten Sphäre sollen sich im Maximum sechs Moleküle bezw. selbständige Atome oder Radikale befinden können. In der zweiten äufseren Sphäre dagegen befinden sich nach Werner die elektronegativen Säurereste, deren Maximalzahl durch die gewöhnliche Wertigkeit des Metallatoms bestimmt ist. Falls diese zweite Sphäre überhaupt vorhanden ist (was nach Werner nicht der Fall zu sein braucht, vergleiche die Triaminsalze), so ist sie negativ ionisierbar, wogegen das Metallatom mit der ersten Sphäre positiv ionisiert wird. Tritt ein Ammoniakmolekül aus der inneren Sphäre aus, so kann ein Säurerest u. s. w. aus der äufseren an seine Stelle treten und verliert dadurch die Eigenschaft, als solcher ionisiert zu werden. Treten mehr als drei, z. B. vier, fünf, sechs solcher Säurereste in die innere Sphäre, so nimmt das Metallatom in derselben elektronegative Natur an, und es entstehen so die bekannten Metallsäuren, z. B. sind K_3FeCy_6, $PbCl_6(NH_4)_2$ u. s. w. als Salze solcher Säuren

aufzufassen. Die Zahl der Atome und Radikale, die mit dem Metallatom in direkter Bindung stehen können (1. Sphäre), heifst Koordinationszahl. Sie ist unabhängig von der Valenzzahl, dagegen abhängig von der Gröfse des Raumes, der dem Atom direkt benachbart ist und deshalb auch von der Gröfse des zentralen Atoms selbst, da dasselbe als materieller Massenpunkt gedacht ist.

Trotz der grofsen Zahl von Arbeiten, die der Streit um die Auffassung der Metallammoniaksalze in den letzten Jahren hervorgerufen hat, sind die Wismutsalze auf ihr diesbezügliches Verhalten noch kaum untersucht worden. Die einzigen existierenden Angaben beziehen sich auf das Verhalten der Wismuthalogenide gegen Ammoniak bei höherer Temperatur. Nach Rammelsberg,[1] Muir, Déhérain[2] bilden sich beim Überleiten von Ammoniak über die erhitzten Wismuthalogenide die Verbindungen $BiJ_3.3NH_3$; $BiBr_3.2NH_3$; $2BiBr_3.5NH_3$; $BiBr_3.3NH_3$; $2BiCl_3.NH_3$; $BiCl_3.2NH_3$; $BiCl_3.3NH_3$.

Das Verhalten der Wismuthalogenide in Lösung gegen Ammoniak und Derivate desselben ist bisher noch nicht untersucht worden. In der nachstehenden Abhandlung ist deshalb der Versuch gemacht worden, diese Lücke für das Wismuttrichlorid bezüglich der aromatischen Basen auszufüllen. Es wurden dabei einige gut charakterisierte Verbindungen des Wismuttrichlorids gefunden von der Zusammensetzung $2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N$; $BiCl_3 . C_9H_7N$; $(BiCl_3)_3 . (C_{10}H_{10}N)_2$.

Diese Verbindungen sind ziemlich beständig. Wie man sieht, sind ihre Formeln der Theorie Jörgensen's nicht günstig, Verbindungen wie $2BiCl_3.3C_5H_5N$; $3BiCl_3.2C_{10}H_8NH_2$ lassen sich nach seiner Auffassung nicht erklären.[3] Ferner sollte man bei Zusammensetzungen wie



[1] Pogg. **48**, 168.

[2] *Bull. Soc. Chem.* **4**, 24.

[3] Derartige Verbindungen sind übrigens schon bekannt, z. B. $2(CoCl_2)5(C_9H_7N)H_2O$; $2(NiCl_2)_3(C_5H_5N)_3(PbBr_2)_7(C_5H_5N)_2(PbCl_2)_3(NH_3)$ u. a. m., doch ist meines Wissens bisher auf diesen Punkt nie aufmerksam gemacht worden.

eine Verschiedenheit in der Reaktion der Chloratome erwarten, doch sind dieselben alle gleichermafsen schon in der Kälte durch Jodkalium und Jodwasserstoff gegen Jod austauschbar, also ziemlich sicher an Wismut gebunden. Die Verbindungen $2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N$; $BiCl_3 . C_9H_7N$; $BiJ_3 . C_9H_7N$; $BiJ_3 C_5H_5N$ bilden ferner mit Halogenwasserstoffsäuren leicht Salze, wie z. B. $2\,BiCl_3 . 3C_5H_5NHCl$, $BiCl_3 . C_9H_7NHCl$, $BiJ_3 . C_9H_7NHJ$ u. a. m. Es erweisen sich also noch zwei Valenzen des Stickstoffs in den Basen als frei, was mit Formeln wie

$$Bi\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-N(C_6H_5)Cl\end{matrix}$$

im Widerspruch steht.

Experimenteller Teil.

Wismutchlorid wird aus seinen Lösungen durch aromatische Basen gefällt; teilweise unter weitergehender Zersetzung, teils jedoch unter Bildung wohl charakterisierter Verbindungen. Derartige Verbindungen sind bisher noch nicht dargestellt worden, mit Ausnahme eines Wismutchloridanilins $BiCl_3 . (C_6H_5NH_2)_3$, das Schiff seinen Angaben nach aus einer Lösung von Wismutoxyd in Salzsäure erhalten hat.

Für die Reindarstellung der Niederschläge ist die Wahl des Lösungsmittels von Wichtigkeit. Lösungen mit überschüssiger Säure können nicht angewendet werden, weil sich dann in manchen Fällen gleichfalls unlösliche oder schwer lösliche Doppelsalze bilden und das Präparat verunreinigen. Der in der Litteratur allgemein als gutes Lösungsmittel für Wismuttrichlorid empfohlene absolute Alkohol erwies sich als gänzlich ungeeignet. Selbst als absolut bezeichneter Alkohol giebt nur stark getrübte Lösungen, die erst auf reichlichen Zusatz von Salzsäure klar werden. Auch Äther eignet sich nicht sehr als Lösungsmittel für Wismuttrichlorid. Gewöhnliches Aceton dagegen löst dasselbe sehr rasch und reichlich mit ganz geringer Trübung auf. Die Lösung läfst sich wochenlang aufbewahren, ohne dafs sie sich verändert oder trübt. Ist das Wismutchlorid durch langes Lagern oberflächlich feucht geworden, so schüttelt man es mit einer geringen Menge Aceton

und gießt die entstandene trübe Flüssigkeit ab. Der Rückstand löst sich dann im Aceton klar auf. In diesen Lösungen bewirken organische Basen je nach ihrem Charakter verschiedene Niederschläge. Zunächst zeigte sich, daß Anilin, Dimethyl- und Diäthylanilin nur unter weitergehender Zersetzung reagieren und keine einheitlichen Reaktionsprodukte liefern. Dieselben sind meist amorphe Pulver von klebriger Beschaffenheit mit sehr geringem Gehalt an organischer Base und hohem Wismutgehalt. So ergab Anilin bei gewöhnlicher Temperatur ein amorphes, gelbes Pulver mit einem Stickstoffgehalt von 0.63%. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, durch abgekühlte Lösungen eventuell zu einem besseren Resultate zu kommen. Bei -10^0 resultierte aus Acetonlösung und Anilin ein ähnlicher Niederschlag wie bei dem ersten Versuch. Mit Aceton gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet bildet derselbe eine verschmierende, braune Masse; wird diese im Reagenzrohr erhitzt, so destillieren geringe Mengen unverändertes Wismutchlorid und Anilin neben theerigen Produkten. Die Analyse des Körpers ergab 1.3% N und 63.4% Bi. Auch hier liegt somit kaum eine einheitliche Substanz vor. Ähnliche Resultate ergaben auch Ortho- und Para-Toluidin, bei gewöhnlicher wie bei erniedrigter Temperatur. Dagegen lieferten Pyridin, Chinolin und α-Naphtylamin sehr gut charakterisierte Verbindungen.

Diese Verbindungen sind krystallisierte weiße Körper von ziemlicher Beständigkeit, beim Erhitzen entweicht unverändertes Pyridin bezw. Chinolin. In Alkohol und Aceton sowie in Äther sind sie sehr schwer löslich Während das freie Wismuttrichlorid ganz außerordentlich hygroskopisch ist, lassen sich seine Verbindungen mit Pyridin u. s. w. unverändert über Wasser aufbewahren. Durch kaltes Wasser werden dieselben nur ganz geringfügig zersetzt, während Wismuttrichlorid damit bekanntlich sofort BiOCl giebt.

Durch Einwirkung von Jodkaliumlösung wird das gesamte Chlor gegen Jod ausgetauscht, ohne daß die Base austritt. Es entstehen so sehr schön rot gefärbte Verbindungen des Wismuttrijodids mit den oben angeführten Basen, z. B. aus $BiCl_3C_9H_7N$ $BiJ_3C_9H_7N$, dieselben sind krystallisiert. Die Verbindungen des Jodid sowohl wie des Chlorids lösen sich leicht in den verdünnten Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren; es entstehen dann Halogen-

wasserstoffsalze der Verbindungen z. B. $2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5NHCl_3$. Durch Jodwasserstoffsäure tritt schon in der Kälte ein vollständiger Ersatz des Chlors gegen Jod ein, unter Bildung gegen Wasser sehr beständiger Salze. So entsteht z. B. aus $2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N$ durch kalte Jodwasserstoffsäure $2\,BiJ_3 . 3\,C_5H_5NHJ$. Durch Chlorwasser wird dagegen aus diesen Verbindungen wieder Jod frei gemacht. Alle diese Verbindungen werden durch Ammonkarbonat vollständig zersetzt unter Bildung von $(BiO)_2CO_3$.

Nach den im Vorstehenden angeführten Reaktionen wurden rein dargestellt und näher untersucht die Verbindungen:

$2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N$
$2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5NHCl$
$BiJ_3 . C_5H_5N$
$2\,BiJ_3\,3\,C_5H_5NHJ$
$BiJ_3C_5H_5NHCl$
$BiCl_3C_9H_7N$
$BiJ_3C_9H_7N$
$BiCl_3C_9H_7NHCl$
$BiJ_3C_9H_7NHJ$
$BiJ_3C_9H_7NHBr$
$3\,BiCl_3\,2\,C_{10}N_7NH_2(\alpha)$
$BiJ_3\,2\,C_{10}H_7NH_2(\alpha)$

2:3 Wismutchlorid pyridin
$2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N$.

Trägt man Pyridin im Überschufs in die Wismutchloridacetonlösung ein, so entsteht ein weifser dichter Krystallbrei, der in Aceton nur sehr wenig löslich ist. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist von den Mengenverhältnissen der reagierenden Körper unabhängig. Mit Aceton gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet entspricht er der Formel

$$2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N.$$

	Bi	Cl	N
Berechnet:	48.09 %	24.0 %	4.84 %
Gefunden:	48.7 %	24.3 %	4.76 %
	48.2 %	.	5.0 %.

Die Eigenschaften des Wismuttrichlorids sind in diesem Körper vollständig verdeckt. Er ist nicht hygroskopisch und wird von kaltem Wasser kaum zersetzt. Beim Erhitzen auf 108° entweichen $1\,^1/_2$ Mol. Pyridin. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt er in Wismutchlorid und Pyridin. Alkalien zersetzen rasch und vollständig.

Wismutjodidpyridin
$BiJ_3C_5H_5N$.

Jodkaliumlösung reagiert schon in der Kälte und in starker Verdünnung gegen Pyridinwismutchlorid unter Bildung eines tiefroten Pulvers, jedoch ist die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatnr nicht vollständig. Es wurden deshalb in eine kochende Lösung von 40 g Jodkalium in 30 g Wasser unter heftigem Umrühren 10 g fein zerriebenes 2 : 5 Wismutchloridpyridin eingetragen. Dabei bildet sich ein tiefrotes krystallinisches Pulver, während die Jodkaliumlösung eine orangerote Farbe annimmt, und sich ein intensiver Geruch nach Pyridin bemerkbar macht. Die Substanz wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ergab sie folgende Zahlen:

Gefunden:	J = 57.9 %	N = 2.15;	2.2 %
Berechnet:	J = 58.5 %	N = 2.09.	

Die Verbindung ist in Alkohol und in wässeriger Jodkaliumlösung etwas löslich. Schon sehr geringe Mengen davon verleihen diesen Lösungsmitteln eine tiefrote Farbe. Sättigt man kochende Jodkaliumlösung damit, so scheiden sich beim Erkalten geringe Mengen in schönen Nädelchen ab. In verdünnter Salzsäure ist Wismutjodidpyridin leicht löslich mit gelber Farbe. Salzsäuredämpfe färben es schwarz unter Abscheidung von Wismutjodid. Beim Erhitzen zersetzt es sich vollständig ohne zu schmelzen.

2 : 3 Wismutchloridpyridinchlorid
$2\,BiCl_3.3\,C_5H_5NHCl$.

2 : 3 Wismutchloridpyridin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf. Es entsteht dabei das salzsaure Salz dieser Verbindung, das man aus der Lösung beim Abdampfen in schönen Krystallnadeln erhält. Dieselben sind in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich und entsprechen getrocknet der Formel:

$2\,BiCl_3.3\,C_5H_5NHCl$:

	Bi	Cl
Berechnet:	42.7	32.7 %
Gefunden:	42.3	32.5 %
	43.0	33 %

Die Verbindung scheidet mit Wasser rasch Wismutchlorid ab. Nach mehrtägigem Stehen der salzsauren Lösung bildet sich in derselben ein schwer löslicher krystallisierter, weifser Niederschlag, der wahrscheinlich aus dem unlöslichen Doppelsalz $BiCl_3.2(C_5H_5NHCl)$ besteht.

2:3 Wismutjodidpyridinjodid
$2\,BiJ_3.3\,C_5H_5NHJ.$

Bie Verbindung $2\,BiCl_3.3\,C_5H_5N$ wurde der Einwirkung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure, spec. Gew. 1.7, ausgesetzt und einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur damit stehen gelassen. Das ursprünglich weifse Pulver färbt sich sofort tiefrot und liefert nach Vollendung der Reaktion ein gut krystallisiertes einheitliches Pulver. Mit Alkohol gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet entspricht dasselbe der Formel:

$$2\,BiJ_3.3\,C_5H_5NHJ.$$

	J	N
Berechnet:	62.77 %	2.33 %
Gefunden:	62.9 %	2.4 %

Es hat somit schon in der Kälte ein vollständiger Ersatz des Chlors gegen Jod stattgefunden. Durch Chlorwasser erfolgt umgekehrt Abscheidung von Jod. Der Körper gleicht in Farbe und sonstigem Aussehen vollständig dem Wismutjodidpyridin $BiJ_3.C_5H_5N$; er unterscheidet sich jedoch scharf von diesen durch sein Verhalten gegen Salzsäuredämpfe. $BiJ_3.C_5H_5N$ wird von diesen sofort schwarz gefärbt durch freiwerdendes Wismuttrijodid, $2\,BiJ_3.3\,C_5H_5NHJ$ behält seine schöne rote Farbe unverändert bei. Von Wasser wird es nur sehr wenig angegriffen. Dagegen zersetzt Ammoncarbonat sehr leicht.

Wismuttrijodidpyridinchlorhydrat
$BiJ_3.C_5H_5NHCl.$

Wismutjodidpyridin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe auf. Beim Abdampfen dieser Lösungen scheiden sich sehr schöne rubinrote Prismen des obigen Salzes ab. Dieselben sind in Wasser ein wenig mit saurer Reaktion löslich und

geben damit kein basisches Salz. Von Ammoncarbonat (10%ige Lösung) werden sie auch beim Kochen nicht vollständig zersetzt. In der Kälte vollzieht sich die Einwirkung desselben nur sehr langsam. Diese Krystalle bilden das Chlorhydrat der Base $BiJ_3.C_5H_5N$ von der Formel

$$BiJ_3.C_5H_5NHCl.$$

Das im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknete Präparat lieferte bei der Analyse die Zahlen

	C	H	Bi
Berechnet:	8.5%	0.85%	29.6%
Gefunden:	8.35%	1.02%	29.8%

0,2862 g Subst. gaben 0,342 g Halogensilber
statt berechnet: 0,3439 g „

Wismuttrichloridchinolin
$BiCl_3.C_9H_7N.$

Trägt man Chinolin in eine Wismutchloridacetonlösung im Überschufs ein, so entsteht ein geblich weifser breiiger Niederschlag, der nach einigem Stehen sich unter dem Mikroskop als deutlich krystallisiert erweist. Die Reaktion ist äufserlich dieselbe wie bei Pyridin und wie dort ist auch hier die Zusammensetzung des Körpers von den Mengenverhältnissen der reagierenden Substanzen unabhängig. Der Niederschlag wurde mit Aceton gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er hat dann die Formel:

$$BiCl_3.C_9H_7N$$

	Bi	Cl	N
Berechnet:	47.2%	24.06%	3.15%
Gefunden:	47.2%	24.2%	3.3%

Wie bei der Darstellung der Pyridinverbindung darf die Wismutchloridlösung auch hier keine freie Säure enthalten, da sonst der Niederschlag durch das gleichfalls schwer lösliche Doppelsalz $BiCl_3\ 2(C_9H_7NHCl)$ verunreinigt ist. In seinen Eigenschaften ist er der Pyridinverbindung vollständig analog. Er ist nicht hygroskopisch und wird von kaltem Wasser wenig zersetzt, beim Erhitzen auf 108° entweichen nur geringe Mengen Chinolin, stärker erhitzt zerfällt er in Wismutchlorid und Chinolin.

Wismuttrijodidchinolin
$BiJ_3C_9H_7N$.

Mit Jodkaliumlösung reagiert Wismuttrichloridchinolin momentan unter Bildung sehr schöner roter Krystalle. Die Reaktion ist jedoch bei gewöhnlicher Temperatur auch nach mehrtägigem Stehen nicht vollständig. Zur Darstellung wurden deshalb 10 g Wismutchloridchinolin in eine kochend heifse Lösung von 40 g Jodkalium in 80 g Wasser allmählich eingetragen. Die ganze Masse wurde unter starkem Rühren ca. $^1/_2$ Stunde auf Siedetemperatur gehalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tief rot, indem geringe Mengen des obigen Körpers in Lösung gehen. Da das gebildete Wismutjodidchinolin durch Wasser Zersetzung erleidet, wurde zunächst zur Entfernung von Kaliumchlorid mit 10% Jodkaliumlösung und dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Der über Schwefelsäure getrocknete Körper hat die Formel:

$BiJ_3.C_9H_7N$

	J	N
Berechnet:	54.4%	1.9%
Gefunden:	54.5%	1.7%

Es hat somit ein einfacher Ersatz des Chlors gegen Jod stattgefunden, ohne Störung der Verbindung mit Chinolin.

Wismuttrichloridchinolinchlorhydrat
$BiCl_3.C_9H_7NHCl$.

Wismuttrichloridchinolin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf unter Bildung des obigen Salzes. Dampft man die Lösung ein, so erhält man dasselbe in schönen Krystallblättchen.

Für die Formel

$BiCl_3C_9H_7NHCl$

berechnen sich

	Bi	Cl
	43.4%	30.0%
Gefunden:	43.1%	29.55%

Mit Wasser scheidet das Salz Wismutoxychlorid ab. Im Gegensatz zu dem Doppelsalz $BiCl_3.2\,C_9H_7NHCl$ ist dasselbe in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich.

Wismuttrijodidchinolinjodhydrat
$BiJ_3C_9H_7NHJ$.

Wismutchloridchinolin wurde mit einem Überschufs von Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1.7 übergossen. Sofort trat unter leichter Erwärmung Rotfärbung durch die ganze Masse ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde kurze Zeit erhitzt und dann noch einige Stunden stehen gelassen; abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, bildet das Reaktionsprodukt ein aus schönen Kryställchen bestehendes tiefrotes Pulver. Im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet, entspricht es der Formel

$$BiJ_3.C_9H_7NHJ$$

	N	J
Berechnet:	1.67 %	60.07 %
Gefunden:	1.76 %	59.6 %.

In seiner Farbe gleicht dieser Körper völlständig der Verbindung $BiJ_3C_9H_7N$, unterscheidet sich von dieser jedoch scharf durch sein Verhalten gegen Salzsäuredämpfe, ganz ebenso wie das bei den entsprechenden Pyridinverbindungen auseinandergesetzt wurde. Jodwasserstoffsäure und Alkohol nehmen geringe Mengen des Körgers auf und erhalten dadurch eine intensiv rote Farbe. Durch Chlorwasser wird er unter Jodabscheidung zersetzt. Wasser wirkt nur sehr wenig auf die Verbindung ein, dagegen zersetzt 10 % Ammoncarbonatlösung schon in der Kälte lebhaft.

Wismuttrijodidchinolinbromhydrat
$BiJ_3C_9H_7NHBr$.

Wismutjodidchinolin löst sich ziemlich schwer in starker Bromwasserstoffsäure auf. Beim Eindampfen entstehen verfilzende gelbrote Krystallnadeln. Mit Alkohol gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet stellen dieselben eine hell oranggefärbte seidenglänzende Masse dar von der Formel $BiJ_3.C_9H_7NHBr$. Die Verbindung wird durch Wasser nicht angegriffen und von Ammoncarbonatlösung in der Kälte nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen damit bilden sich schöne weifse Nädelchen von $(BiO)_2.CO_3$.

0.351 g des Körpers ergaben 0.3903 g Halogensilber
statt berechnet 0.3918 g „

0.351 g des Körpers ergaben 0.1160 g $(BiO)_2.CO_3$
statt berechnet 0.1142 g „

Die Formel $BiJ_3.C_9H_7NHBr$ verlangt

Bi = 26.16 %

Gefunden: Bi = 26.5 %

In ähnlicher Weise lassen sich durch Einwirkung der verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren auf die Chinolin- bezw. Pyridinverbindungen des Chlorids und Jodids eine grofse Anzahl von gut krystallisierten Verbindungen darstellen. Eigentümlicherweise scheinen entsprechende Salze von Sauerstoffsäuren nicht zu existieren. Phosphorsäure bildete aus $BiCl_3.C_9H_7N$ Wismutphosphat. Schwefelsäure aus $BiJ_3C_5H_5N$ Wismuttrijodid.

3:2 Wismuttrichlorid-α-Naphtylamin
$3\,BiCl_3 . 2\,C_9H_7NH_2\alpha.$

Eine konzentrierte Lösung von α-Naphtylamin in Aceton bewirkt im Uberschufs zu einer Wismutchloridacetonlösung zugegeben in derselben einen voluminösen krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist in Aceton und in verdünnter Salzsäure wenig löslich, löst sich dagegen leicht in konzentrierter Salzsäure. Das Präparat wurde mit Aceton gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es entspricht dann der Formel

$$3\,BiCl_3 . 2\,C_9H_7NH_2$$

	Bi	Cl	N
Gefunden:	50.9 %	25.9 %	2.6 %
Berechnet:	50.8 %	25.9 %	2.3 %

Diese Verbindung wird durch Wasser leicht zersetzt. Dampft man ihre Lösung in Salzsäure ab, so scheidet sich alles Naphtylamin als Chlorhydrat in schönen Nädelchen aus. Dieselben enthalten keine Spur Wismut mehr. Es geht daraus hervor, dafs der Körper durch Salzsäure vollständig in seine Bestandteile, Wismutchlorid und Naphtylamin gespalten wird. Jodwasserstoff wirkt auf ihn analog ein, wie auf die anderen Verbindungen. Es entstehen dabei schöne, blättchenförmige Krystalle, die sehr zerfließlich sind, jedoch liefs sich ein einheitlicher Körper daraus nicht darstellen.

1:2 Wismutjodid-α-Naphtylamin
$BiJ_3\,2\,C_9H_7NH_2$

10 g des vorstehend beschriebenen Wismutchlorid-α-Naphtylamins wurde in kleinen Portionen unter stetem Rühren in eine kochende Lösung von 80 g Jodkalium in 100 g Wasser einge-

tragen. Es bildet sich sofort eine blutrote Lösung, während sich am Boden des Gefäfses eine tiefbraune Masse in geschmolzenem Zustand abscheidet. Nach kurzem Erhitzen wurde heifs filtriert und die Lösung über Schwefelsäure abgedunstet. Es schieden sich dabei lange zu Bündeln vereinigte Krystallnadeln von tiefroter Farbe ab. Da dieselben schon durch Jodkaliumlösung geringe Zersetzung erleiden, wurden sie einfach abgesaugt, und auf dem Thonteller nach Möglichkeit von der Mutterlauge befreit. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, hat die Substanz die Formel:

$$BiJ_3\,2\,C_9H_7NH_2$$

	J	N
Berechnet:	44.77 %	3.19 %
Gefunden:	45.1 %	3.00 %.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe und beträgt aus 10 g des Wismutchloridnaphtylamins nur 1.2 bis 1.5 g des Jodids. Von Wasser wird die Substanz unter Abscheidung eines weifsen Produktes, wahrscheinlich Metahydrat, zersetzt.

Im Gegensatz zu den Metallen, welche ihm in seinem sonstigen Verhalten nahestehen, ist das Wismut zur Bildung komplexer Verbindungen auffallend wenig befähigt. Bisher sind solche mit Sicherheit noch kaum bekannt geworden. Während z. B. die Doppelhalogenverbindungen jener Metalle zum Teil zweifellos komplex sind, wie die des Quecksilbers und des Cadmiums, scheint eine solche Auffassung für die entsprechenden Doppelverbindungen des Wismuts mit den Halogeniden der Alkalimetalle und des Ammoniaks nicht zuzutreffen. In der vorstehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dafs Wismutchlorid und -jodid mit einigen aromatischen Basen Verbindungen eingehen können, von denen einzelne mit Halogenwasserstoffsäuren zu Salzen sich vereinigen. Diese Verbindungen reagieren in diesem Falle also als schwache komplexe Basen. Der Versuch ergab nun, dafs durch direkte Vereinigung von Wismuttrichlorid mit den Chlorhydraten jener Basen (des Chinolins und Pyridins) gleichfalls sehr gut charakterisierte Verbindungen entstehen, die sich von jenen durch ihre Schwerlöslichkeit scharf unterscheiden. Weiter ausgedehnte Versuche zeigten,

dass die salzsauren Amine der aromatischen Reihe überhaupt mit Wismutchlorid ausgezeichnet krystallisierende Verbindungen liefern. Die so entstandenen Doppelsalze sind meist in Alkohol und verdünnter Salzsäure leicht löslich, einige sind jedoch auch schwer löslich oder unlöslich. Für die Annahme komplexer Zusammensetzung liegen auch hier keine sicheren Anzeichen vor. Doch ist die Empfindlichkeit gegen Hydrolyse dem freien Wismutchlorid gegenüber bald mehr bald minder stark herabgesetzt. Auch sind diese Doppelsalze im Gegensatz zu jenen wenig oder gar nicht hygroskopisch. Diese letzteren Eigenschaften im Verein mit der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit machen sie, soweit leicht löslich, zu einem in manchen Fällen brauchbaren Ersatz des ziemlich schwer rein darzustellenden Trichlorids.

Doppelsalze des Wismutchlorids mit organischen Basen sind bisher noch nicht bekannt gewesen mit Ausnahme des einen von Schiff dargestellten $BiCl_3\,3\,C_9H_7NHCl$, während die Doppeljodide durch Dragendorff, Kraut, Jörgensen und Ley eine eingehende Bearbeitung erfahren haben.

Rein dargestellt und näher untersucht wurden von mir die Verbindungen:

1) $BiCl_3\ 3\ C_6H_5NH_3Cl$
2) $BiCl_3\ 3\ C_7H_7NH_3Cl(o)$
3) $BiCl_3\ 3\ C_7H_7NH_3Cl(p)$
4) $BiCl_3\ 3\ C_6H_5N(C_2H_5)_2HCl$
5) $BiCl_3\ 2\ C_6H_5N(C_2H_5)_2HCl$
6) $BiCl_3\ 2\ C_6H_5N(CH_3)_2HCl$
7) $BiCl_3\ 2\ C_9H_7NHCl$
8) $BiCl_3\ 2\ C_5H_5NHCl.$

Von diesen Verbindungen sind die drei letzteren schwer bezw. unlöslich, die anderen leicht löslich. Wie man sieht, kehren auch hier die bei den Alkalidoppelsalzen des Wismuts vorzugsweise beobachteten Zusammensetzungsformen 1:3 und 1:2 wieder.

1:3 Wismutanilinchlorid
$BiCl_3.3\,C_6H_5NH_3Cl$

Man erhält dieses Salz sehr leicht rein durch Auflösen berechneter Mengen von Wismutoxyd und salzsaurem Anilin in alkoholischer Salzsäure. Dampft man die Lösung ab, so erhält man schöne, nadelförmige Krystalle, welche durch mehrmaliges Um-

krystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt werden. Die Substanz ist ursprünglich farblos, dunkelt aber beim Aufbewahren etwas nach.

Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet hat sie die obige Formel.

	Bi	Cl	N
Berechnet:	29.6 %	30.3 %	6.23 %
Gefunden:	30.2 %	30.0 %	5.93 %
			5.99 %.

1 : 3 Wismuttoluidinchlorid.

Doppelsalze dieser Base wurden erhalten sowohl mit o-Toluidin, wie mit p-Toluidin. Beide wurden rein dargestellt durch Auflösen der Komponenten Wismutoxyd und o- bezw. p-Toluidin in berechneten Mengen in alkoholischer Salzsäure, Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Das Doppelsalz mit p-Toluidin bildet sehr schöne grofse, farblose Krystalle, die sich beim Liegen rötlich färben. Dieselben sind etwas hygroskopisch und sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Mit wasserhaltigem Alkohol reagieren sie unter Bildung von Wismutoxychlorid. Für die Formel:

$$BiCl_3 . 3\, C_7H_7NH_3Cl$$

	Bi	Cl
Berechnet:	27.96 %	28.5 %
Gefunden:	28.0 %	28.6 %

In gleicher Weise wurde das Doppelsalz des o-Toluidins erhalten, dasselbe krystallisiert in kleinen Nadeln und ist dem p-Salz in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

	Bi	Cl
Berechnet:	27.96 %	28.5 %
Gefunden:	28.3 %	28.9 %

1 : 3 Wismutdiätylanilinchlorid

$$BiCl_3\ 3\, C_6H_5NC_4H_{10}HCl.$$

Dieses sehr schön krystallisierende Doppelsalz wurde in der gleichen Weise, wie die vorstehend beschriebenen Salze dargestellt. Über Schwefelsäure getrocknet hat es die obige Formel.

	N	Cl
Berechnet:	4.81 %	24.44 %
Gefunden:	4.82 %	23.90 %

1:2 Wismutdiätylanilinchlorid
$BiCl_3 . 2\,C_6H_5NC_4H_{10}HCl$

Läfst man salzsaure Lösung die Wismutoxyd und Diätylanilin in dem stöchiometrischen Verhältnis 1:2 enthalten, verdunsten, so scheidet sich das Doppelsalz $BiCl_3 . 2\,C_6H_5NC_4H_{10}HCl$ in grofsen weifsen Krystallen ab, die zu harten Komplexen verwachsen sind.

	N	Cl
Berechnet:	4.08%	26.16%
Gefunden:	4.2%	26.54%

Dieses Doppelsalz wird von Wasser nur langsam unter Abscheidung von Wismutoxychlorid zersetzt.

1:3 Wismutdiätylanilinchlorid ist nur wenig, 1:2 Wismutdiätylanilinchlorid nicht merklich hygroskopisch.

1:2 Wismutdimethylanilinchlorid
$BiCl_3 . 2\,C_6H_5NC_2H_6HCl.$

Mischt man salzsaure Lösung von Wismutoxyd und Dimetylanilin in einem Verhältnis, das gröfser ist als 1:2, so scheidet sich immer dieses Doppelsalz nach einiger Zeit in Form von schön ausgebildeten kleinen Prismen ab. In kalter verdünnter Salzsäure oder in kaltem Alkohol ist dasselbe sehr wenig löslich, leichter löst es sich beim Kochen in diesen Lösungsmitteln. Es können daher kleine Mengen daraus umkrystallisiert werden.

	N	Cl	Bi
Berechnet:	4.43%	28.1%	33.1%
Gefunden:	4.45%	27.9%	33.3%

Das Salz ist nicht hygroskopisch und wird von Wasser nur langsam zersetzt. Wie schon vorhin betont, bildet sich das 1:2 Wismutdimethylanilinchlorid, auch wenn die betreffenden Lösungen mehr von dem Dimethylanilin enthält, als dem obigen Verhältnis entspricht; es wird dies durch folgende Zahlen näher erläutert.

Aus einer Lösung, die Wismut und die Base in dem Verhältnis 1:3 enthielt, fiel ein krystallisierter weifser Niederschlag mit dem Stickstoffgehalt von

4.6% statt berechnet: 4.45%.

Aus einer Lösung mit dem Verhältnis 1.4 ein ebensolcher Niederschlag mit einem Stickstoffgehalt von

4.56% statt berechnet: 4.45%.

Der Niederschlag war in allen Fällen auch dem Aussehen nach derselbe. Bekanntlich krystallisieren die Salze des Diäthyl- und Dimethylanilins nicht. Zur Abscheidung und Reinigung dieser Basen eignen sich also in vorzüglichem Mafse die eben beschriebenen Doppelsalze mit Wismut.

Mit α- und β-Naphtylamin konnten keine Doppelsalze erhalten werden. Dampft man gemischte Lösungen derselben ein, so scheidet sich Naphtylaminchlorhydrat immer vollständig wismutfrei aus. Es war dieses Verhalten übrigens dem bedeutenden Löslichkeitsunterschied der Chloride zufolge zu erwarten.

1 : 2 Wismutpyridinchlorid
$BiCl_3 . 2\,C_5H_5NHCl.$

Bringt man die Lösungen von Wismutoxyd und Pyridin in alkoholischer Salzsäure zusammen, so scheidet sich sofort ein voluminöser weifser Niederschlag ab, der anfangs amorph, nach kurzem Stehen krystallinisch wird. Es wird so das Wismut beinahe vollständig gefällt als $BiCl_3 . 2\,C_5H_5NHCl$.

	Bi	Cl	N
Berechnet:	38.2%	32.5%	5.1%
Gefunden:	38.8%	32.4%	5.4%.

Das weifse, aus sehr schönen Kryställchen bestehende Pulver ist in Alkohol und alkoholischer Salzsäure sehr wenig löslich, desgleichen in kochender verdünnter Säure; leichter löst es sich in konzentrierter Salzsäure. In kaltem Wasser dagegen und auch in kalter verdünnter Salzsäure ist es unlöslich. Diese letztere Eigenschaft macht es vielleicht zur analytischen Trennung und Fällung von Wismut brauchbar. Der Körper schmilzt unzersetzt und destilliert unter geringer Zersetzung.

1 : 2 Wismutchinolinchlorid
$BiCl_3 . 2\,C_9H_7NHCl.$

Ganz analog dem Pyridin giebt Chinolin in eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von Wismut in alkoholischer Salzsäure in dem der obigen Formel entsprechenden Mengenverhältnis eingetragen, einen anfangs amorphen voluminösen Nieder-

schlag, der sich jedoch nach kurzer Zeit zusammensetzt und dann unter dem Mikroskop krystallisiert erscheint. Die Formel des über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Präparates ist

$$BiCl_3 . 2\,C_9H_7NHCl.$$

	Bi	Cl	N
Berechnet:	32.3%	27.5%	4.5%
Gefunden:	32.8%	27.2%	4.7%

Dieses Salz ist dem Pyridindoppelsalz sehr ähnlich und nur im allgemeinen etwas leichter löslich. Es ist auch in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich. Wie letzteres schmilzt es unzersetzt und sublimiert unter geringer Zersetzung.

VII. Über eine neue Trennung von Chlor und Jod.

Vor einiger Zeit zeigte L. Vanino,[1] dafs die Halogenide des Silbers durch alkalische Formaldehydlösung glatt reduciert werden. Zugleich ging aus seinen Versuchen hervor, dafs die Widerstandsfähigkeit derselben gegen dieses Reagens vom Chlorid zum Jodid rasch zunimmt und von Konzentration und Menge des angewandten Alkohols abhängig ist.

Zweck nachstehender Versuche war es, für dieses verschiedene Verhalten exakte Vergleichungszahlen zu finden und eventuell quantitative Trennungen der Halogene darauf zu gründen.

Verwendet wurden je 30 ccm einer Mischung aus 25 ccm Pottaschelösung (50:100) und 5 ccm einer 42%igen Formaldehydlösung des Handels.

I. 0.3872 g AgJ, bei 110° getrocknet, wurden unter Umrühren während $1^1/_2$ Stunden bei 85—90° mit obiger Lösung behandelt. Nach dem Abfiltrieren und Ausziehen mit verdünnter heifser Salpetersäure ergab sich ein Rückstand von 0.3820 g AgJ = 99.08% der angewandten Menge.

II. 0.5571 g AgBr, bei 110° getrocknet, wurden der Einwirkung der Formaldehyd-Pottasche-Lösung während $^3/_4$ Stunden bei einer Temperatur von 70—75° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Masse tief schwarz gefärbt und ergab abfiltriert, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt

$$0.4240\ AgCl = 0.5456\ AgBr = 97.9\%.$$

Das Bromsilber wird also auf diese Weise nicht mit Sicherheit vollständig reduciert.

---

[1] Berl. Ber. **31**, 3116.

III. 0.8976 g AgBr, bei 30° der Einwirkung der Formaldehyd-Pottasche-Lösung während $^1/_2$ Stunde ausgesetzt, hinterliefsen nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure

0.8045 AgBr = 89.6 %

der angewandten Menge.

IV. 0.1735 g AgBr, bei gewöhnlicher Temperatur $1^1/_2$ Stunden mit der Formaldehyd-Pottasche-Lösung stehen gelassen, hinterliefsen nach dem Wegwaschen des gebildeten Silbers

0.1675 g AgBr = 96.5 %

der angewandten Menge.

Die beiden letzten Versuche zeigen, dafs Bromsilber schon bei wenig erhöhter und auch bei gewöhnlicher Temperatur recht merklich reduciert wird.

Chlorsilber wird durch obige Formaldehyd-Pottasche-Lösung schon in der Kälte rasch und vollständig zu Silber reduciert.

10 %ige Kalilauge mit Formaldehyd versetzt, reduciert Jodsilber schon in der Kälte merklich, Bromsilber sehr stark.

Die obigen Zahlen zeigen, dafs Chlorsilber und Bromsilber einerseits, Bromsilber und Jodsilber andrerseits nicht genügend verschieden sind in ihrem Verhalten gegen Formaldehyd bei Gegenwart von Pottasche, um darauf eine quantitative Trennungsmethode zu gründen, das Verhalten von Jodsilber und Chlorsilber jedoch ermöglicht eine einfache und hinreichend genaue Trennung von Chlor und Jod.

Zur Ausführung der Trennung fällt man die Lösung der Halogene mit Silbernitrat, filtriert nach dem Absetzen unter Dekantation mit heifsem Wasser, während man darauf achtet, dafs möglichst wenig von dem Niederschlag auf das Filter kommt. Nach dem vollständigen Auswaschen versetzt man den Niederschlag im Becherglas mit 25 ccm einer Auflösung von 50 g Pottasche in 100 g Wasser und 5 ccm einer 42 %igen Formaldehydlösung und läfst einige Zeit stehen, bis keine Kohlensäureblasen mehr aus dem Niederschlag entwickelt werden. Anfängliches Anwärmen auf 30—40° beschleunigt den Prozefs sehr. In der Regel ist die Reaktion in einer halben Stunde beendigt. Inzwischen führt man die auf dem Filter verbliebenen Anteile durch wiederholtes Aufspritzen der auf 40° erwärmten obigen Mischung in Silber über, soweit sie aus Silberchlorid bestanden haben. Dann filtriert man

unter Dekantation mit heifsem Wasser ab, indem man beachtet, dafs möglichst wenig von dem sich nicht absetzenden Niederschlag auf das Filter kommt. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man in verdünnter heifser Salpetersäure auf und filtriert, wenn die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Sollten die auf dem Filter gelösten Anteile anfänglich trübe durchlaufen, so giebt man sie selbstverständlich zur Hauptmenge in das Becherglas zurück. Auf dem Filter bleibt Jodsilber von gelblicher Farbe mit einem Stich ins Graue zurück. Dasselbe wird nach dem Auswaschen getrocknet, vom Filter möglichst getrennt und in einem Porzellantiegel erhitzt, bis es eben geschmolzen ist. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt und der aus Filterasche und Jodsilber bestehende Rückstand direkt gewogen, nachdem man das durch Reduktion entstandene Silber durch Behandlung mit Salpetersäure und Jodwasserstoff in Jodsilber zurück verwandelt hat. Das ins Filtrat gegangene Silber giebt, mit Salzsäure gefällt und als Chlorsilber gewogen, das ursprüngliche Chlor.

Als Beleg dienen folgende Analysen:

I.	0.2026 g KJ	Ber.: 0.2865 AgJ	Gef.:	0.2866 AgJ	(+0.0001)
	0.1074 g KCl	„ 0.2064 AgCl	„	0.2051 AgCl	(−0.0013)
II.	0.1425 g KJ	„ 0.2015 AgJ	„	0.2004 AgJ	(−0.0011)
	0.0988 g KCl	„ 0.1899 AgCl	„	0.1892 AgCl	(−0.0007)
III.	0.2184 g KJ	„ 0.3089 AgJ	„	0.3100 AgJ	(+0.0011)
	0.1503 g KCl	„ 0.2890 AgCl	„	0.2881 AgCl	(−0.0009)
IV.	0.2780 g KJ	„ 0.3932 AgJ	„	0.3924 AgJ	(−0.0008)
	0.3531 g KCl	„ 0.6787 AgCl	„	0.6772 AgJ	(−0.0015)
V.	0.1164 g KJ	„ 0.1646 AgJ	„	0.1640 AgJ	(−0.0006)
	0.2697 g KCl	„ 0.5183 AgCl	„	0.5180 AgCl	(−0.0003)

Die Methode bietet gewisse Vorteile, denn abgesehen davon, dafs sowohl Palladium- wie Thallium-Nitrat ziemlich teuere Reagentien sind, bedingen dieselben ein Stehenlassen von 1—2 Tagen, während eine Trennung mit Formaldehyd und Pottasche in kurzer Zeit ausgeführt werden kann.

Noch zu bemerken wäre, dafs sich der Gooch-Tiegel zur Ausführung der Trennung nicht recht bewährt hat und zwar anscheinend deswegen, weil das an dem Asbest festangesogene Chlorsilber mit dem Reagens nicht genügend in Berührung kam und deswegen nur unvollständig reduciert wurde.

VIII. Rekapitulation.

In der vorliegenden Abhandlung wurden verschiedene Gegenstände aus der Chemie des Wismuts einer zum Teil vollständig neuen zum Teil erneuten Behandlung unterzogen. Die Gesamtresultate sind nachstehend kurz zusammengefafst:

Wismutoxyd wird durch Erhitzen mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung leicht in Wismuttetroxydkali verwandelt. Ein Überschuss über die dazu erforderliche Menge Blutlaugensalz bewirkt entgegengesetzt eine (langsam verlaufende) Reduction des Tetroxyds unter Sauerstoffentwickelung. Wismuttetroxydkali wird durch Erhitzen mit Kobaltnitratlösung in Wismuttetroxydkobaltoxydul $Bi_2O_4.CoO$ übergeführt. Analog reagieren die Nitrate auch der anderen Schwermetalle. Aus der Kaliverbindung wird durch verdünnte Salpetersäure das Wismuttetroxydhydrat $Bi_2O_4.H_2O$ freigemacht, das als eine schwache Säure zu betrachten ist. Die alten Formulierungen

$$Bi_2O_4 = \overset{V}{Bi}\overset{=O}{\underset{-O-}{\underset{-O-}{\underset{-O-}{}}}}\overset{III}{Bi}$$

und

$$\overset{V}{Bi}\overset{=O}{\underset{-O-}{\underset{=O}{}}}\overset{III}{Bi}\underset{=O}{}$$

können nicht aufrecht erhalten werden. In Wismuttetroxyd ist 4-wertiges Wismut anzunehmen.

Wismutnitrat liefert mit Mannit zerrieben eine in Wasser leicht und klar lösliche Masse. Die so entstandenen Lösungen sind bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Mannit haltbar

und werden, entgegengesetzt den Eigenschaften der sonstigen Wismutlösungen, auch durch einen sehr grofsen Überschufs an Wasser nicht gefällt. Nach kurzem Stehen tritt in denselben auch durch überschüssiges KOH und NaOH keine Fällung mehr ein. Aus Lösungen, die längere Zeit gestanden hatten, wurde die Verbindung $Bi_2O_3.4(C_6H_{14}O_6)3H_2O$ isoliert, die beim Erhitzen in die Verbindung $Bi_2O_3\ 4(C_6H_{14}O_6)$ übergeht. Die frisch dargestellte Wismutnitratmannitlösung bildet wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen Hydrolyse ein gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Wismutsalzen. Nach dieser Methode wurden bisher unbekannte Doppelrhodanide von Wismut und Kali hergestellt.

Wismutnitrat wird durch Milchsäure bei 200° quantitativ zu Wismut reduciert; ebenso glatt, jedoch bei höherer Temperatur Kobaltnitrat zu Metall. Ähnliche Erscheinungen zeigen auch andere Schwermetallnitrate.

Wismuttrichlorid vermag Chinolin, Pyridin und α-Naphtylamin an sein Molekül zu addieren. Es bilden sich dabei ziemlich beständige Verbindungen. In denselben ist das Chlor durch Jodkali, zum Teil ohne weitere Zersetzung, gegen Jod austauschbar. Es entstehen so Verbindungen des Wismuttrijodids mit den obigen Basen. Die beiden Arten von Verbindungen zeigen noch den basischen Charakter der Amine. Sie vermögen Halogenwasserstoff unter Bildung von Salzen zu addieren. Versucht man an die Verbindung des Chlorids Jodwasserstoff anzulagern, so wird schon in der Kälte alles Chlor gegen Jod ersetzt.

Wismuttrichlorid bildet mit den Chlorhydraten der aromatischen Amine sehr schön krystallisierende Doppelsalze der Typen 1 $BiCl_3$. 3 Aminchlorhydrat und 1 $BiCl_3$.2 Aminchlorhydrat.

Während Silberchlorid schon in der Kälte durch eine Lösung von Pottasche und Formaldehyd bestimmter Konzentration vollständig reduciert wird, ist Silberjodid gegen dieselbe auch beim Erhitzen (wenigstens innerhalb nicht zu langer Zeit) beständig. Man kann auf dieses Verhalten eine quantitative Trennung der beiden Halogene basieren. Bromsilber steht in seiner Widerstandsfähigkeit gegen dieses Reagens zwischen dem Jodid und Chlorid, und kann durch dasselbe weder von dem einen noch von dem andern getrennt werden.

Im Laufe der Arbeit wurden folgende Verbindungen neu hergestellt:

$Bi_2O_4.CoO$
$Bi_2O_3 . 4\,C_6H_{14}O_6 . 3\,H_2O$
$Bi_2O_3 . 4\,C_6H_{14}O_6$
$Bi(SCN)_3 . 3\,KSCN$
$Bi(SCN)_3 . 9\,KSCN$
$2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N$
$BiJ_3 . C_5H_5N$
$2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5NHCl$
$2\,BiJ_3 . 3\,C_5H_5NHJ$
$BiJ_3 . C_5H_5NHCl$
$BiCl_3 . C_9H_7N$
$BiJ_3 . C_9H_7N$
$BiCl_3 . C_9H_7NHCl$
$BiJ_3 . C_9H_7NHJ$
$BiJ_3 . C_9H_7NHB_7$
$3\,BiCl . 2\,C_{10}H_7NH_2(\alpha)$
$BiJ_3 . 2\,C_{10}H_7NH_2(\alpha)$
$BiCl_3 . 3\,C_5H_5NH_3Cl$
$BiCl_3 . 3\,C_7H_8NH_3Cl(o)$
$BiCl_3 . 3\,C_7H_8NH_3Cl(p)$
$BiCl_3 . 3\,C_6H_5N(C_2H_5)_2HCl$
$BiCl_3 . 2\,C_6H_5N(C_2H_5)_2HCl$
$BiCl_3 . 2\,C_6H_5N(CH_3)_2HCl$
$BiCl_3 . 2\,C_5H_5NHCl$
$BiCl_3 . 2\,C_9H_7NHCl$
$Bi(O_2C_2H_3)_3$.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung von Herrn Dr. L. Vanino. Ihm und Herrn Geheimrat v. Baeyer danke ich auch an dieser Stelle für das mir bewiesene Interesse und freundliche Entgegenkommen aufs herzlichste.

Lebenslauf.

Ich, Otto Hauser, protest. Konfession, wurde geboren den 2. Februar 1877 zu Messkirch in Baden. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem human. Gymnasium zu Karlsruhe, wo ich im Sommer 1896 das Reifezeugnis erlangte. Hierauf widmete ich mich an der Universität Tübingen dem Studium der Chemie und setzte dasselbe seit dem Sommersemester 1898 an der Ludwig Maximilians-Universität zu München bis zur Beendigung durch meine Promotion fort.